

# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

Departamento de Ingeniería Química

Tesis:

SIMULACIÓN MOLECULAR DE HIDRATOS SIMPLES DE  
METANO Y DIOXIDO DE CARBONO TIPOS I Y II

por:

M.C. Florianne Castillo Borja

Tesis presentada al Departamento de  
Ingeniería Química como requisito  
parcial para obtener el grado de:

Doctor en ciencias en Ingeniería Química

Celaya, Gto., Junio 2005



Instituto Tecnológico de Celaya

Celaya, Gto., **2005-JUNIO-03**

**Depto. de Ingeniería Química  
Oficio 123/05.**

**Asunto:** Aprobación de Impresión Tesis de Doctorado

**Dr. Richart Vázquez Román**  
Jefe de Depto. de Ingeniería Química  
Presente.

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de Doctorado, titulado:

**"SIMULACIÓN MOLECULAR DE HIDRATOS SIMPLES DE METANO Y  
DÍOXIDO DE CARBONO TIPOS I Y II"**

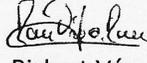
El (la) **M.C. FLORIANNE CASTILLO BORJA**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

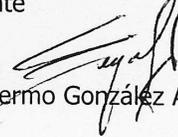
Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente

**"La Técnica por un México Mejor"**

  
Dr. J. Francisco Javier Alvarado  
Presidente

  
Dr. Richart Vázquez Román  
Secretario

  
Dr. Guillermo González Alatorre  
Vocal

  
Dr. Alejandro Estrada Baltazar  
Vocal suplente



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
DIRECCIÓN GENERAL DE  
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS  
DEPTO. DE ING. QUÍMICA  
TECNOLÓGICO DE CELAYA.

c.c.p. Sinodales  
Expediente

Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N A.P. 57 C.P. 38010 Celaya, Gto.  
Conmutador: 01 (461) 611 75 75 Fax: 01 (461) 611 79 79 E-mail: [lince@itc.mx](mailto:lince@itc.mx)  
[www.itc.mx](http://www.itc.mx)

“Para lograr grandes cosas, debemos no sólo actuar, también  
soñar, no sólo planificar, también creer.”

---

*Anatole France*

# Dedicatorias

A Dios por permitirme la vida y la salud para terminar este trabajo.

A mis queridos padres por ser parte fundamental de mi existencia, por ser mi ejemplo, guía y consejo durante toda mi vida.

A mi hermano por ser esa chispa tan motivante en el desarrollo de este proyecto.

A Ulises por regalarme siempre una sonrisa y un abrazo de ánimo durante este tiempo que hemos compartido.

# Agradecimientos

A mi querida familia por ser lo más precioso que tengo.

A la familia Bravo Sánchez, por ser siempre tan lindas y amables personas.

A los Drs. Richart Vázquez y J. Francisco Javier Alvarado por dirigir esta tesis, por su ayuda, consejos y apoyo.

A los Drs. Fernando García, Alejandro Estrada y Guillermo Alatorre por formar parte del comité revisor de esta tesis.

Al Dr. Ramiro Rico y a su esposa por todas sus atenciones hacia mi persona.

Al personal administrativo del Depto. de Ing. Química: Claudia, Irma y July quienes siempre han sido personas muy atentas en cualquier trámite durante mi estancia en el posgrado.

A mis amigos y compañeros del posgrado: Nelly, Lupita, Claudia, Sergio, Raúl, Gabriel, Jair.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento proporcionado durante mis estudios de posgrado.

A la Secretaría de Educación Pública (SEP) por la beca académica otorgada.

## Resumen

### SIMULACIÓN MOLECULAR DE HIDRATOS SIMPLES DE METANO Y DIÓXIDO DE CARBONO TIPOS I Y II

por:

Florianne Castillo Borja

En este trabajo se analiza la estabilidad de los hidratos simples de metano, utilizando simulaciones de Dinámica Molecular en *ensembles* canónico e isobárico-isotérmico, a temperatura y presión donde se cree existe estructura II. Adicionalmente, se estudia la doble ocupación de las cavidades grandes del hidrato II por huéspedes como el metano y el dióxido de carbono.

Entre las propiedades sobre las cuales se analiza la estabilidad de los hidratos se encuentran la energía configuracional del sistema, las funciones de distribución radial y de autocorrelación de la velocidad para las moléculas del enrejado del hidrato; así como el desplazamiento medio cuadrado de los átomos de oxígeno del enrejado. Estos resultados nos permitieron llegar a las siguientes conclusiones: a) Fue posible estabilizar hidratos de metano II a 298 K con una completa ocupación de sus cavidades grandes y al menos un 95 % de sus cavidades chicas ocupadas; menores grados de ocupación de las cavidades chicas dió como resultado la destrucción del hidrato, b) La doble ocupación de las cavidades grandes del hidrato II a 273 K no fue posible para ninguno de los tipos de huésped; sin embargo, se logró estabilizar el hidrato simple de metano II con una simple ocupación de sus cavidades a esta temperatura. En todos los casos donde se estabilizó el hidrato II éste tiene menor energía y ocurre a mayores condiciones de presión que el hidrato tipo I.

Dirigida por:

Dr. Richart Vázquez Román

Dr. J. Francisco Javier Alvarado

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Descripción del trabajo . . . . .	3
<b>2. Antecedentes</b>	<b>5</b>
<b>3. Conceptos de Dinámica Molecular</b>	<b>10</b>
3.1. Ecuaciones de movimiento para moléculas rígidas . . . . .	11
3.1.1. Movimiento traslacional . . . . .	11
3.1.2. Movimiento rotacional . . . . .	12
3.2. Métodos de diferencias finitas . . . . .	15
3.3. Control de la temperatura y presión . . . . .	17
3.4. Propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas . . . . .	20
3.4.1. Funciones de distribución radial: RDF . . . . .	24
3.4.2. Desplazamiento cuadrado medio: MSD . . . . .	25
3.4.3. Funciones de autocorrelación de la velocidad: VACF . . . . .	26
3.5. Potenciales intermoleculares . . . . .	29
3.5.1. Interacciones intermoleculares del enrejado . . . . .	30
3.5.2. Interacciones intermoleculares del huésped . . . . .	31
<b>4. Generalidades de los hidratos I y II</b>	<b>35</b>
4.1. Definiciones y propiedades . . . . .	35
4.2. Estructura de la celda unitaria del hidrato I . . . . .	38

---

4.3.	Estructura de la celda unitaria del hidrato II . . . . .	43
4.4.	Construcción de la celda de simulación . . . . .	50
4.4.1.	Asignación de protones . . . . .	50
4.4.2.	Adecuación del enrejado del hidrato al modelo SPC . . . . .	54
4.4.3.	Huéspedes . . . . .	58
4.4.4.	Reproducción de la red cristalina . . . . .	59
<b>5.</b>	<b>Determinación de las masas del termostato y barostato</b>	<b>61</b>
5.1.	Termostatos . . . . .	62
5.2.	Barostatos . . . . .	66
5.3.	Detalles computacionales . . . . .	68
5.4.	Hidratos simples de metano I a 270 K y 5 MPa . . . . .	70
5.5.	Hidratos simples de dióxido de carbono I a 270 K y 5 MPa . . . . .	78
5.6.	Hidratos simples de metano I a 298 K . . . . .	89
5.7.	Hidratos simples de metano y dióxido de carbono I a 273 K . . . . .	96
5.7.1.	Metano . . . . .	97
5.7.2.	Dióxido de carbono . . . . .	100
<b>6.</b>	<b>Hidratos simples de metano II a 298 K</b>	<b>105</b>
6.1.	Simulaciones NVT . . . . .	106
6.2.	Simulaciones NPT . . . . .	114
<b>7.</b>	<b>Hidratos simples de metano y dióxido de carbono II a 273 K</b>	<b>117</b>
7.1.	Doble ocupación . . . . .	119
7.2.	Simple ocupación . . . . .	119
7.2.1.	Metano . . . . .	119
7.2.2.	Dióxido de carbono . . . . .	127
<b>8.</b>	<b>Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>135</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>138</b>

---

# Índice de figuras

3.1. Cálculo de una función de autocorrelación . . . . .	29
3.2. Coordenadas del agua con el modelo SPC en los ejes $\mathbf{x}^b, \mathbf{y}^b, \mathbf{z}^b$ . . . . .	31
3.3. Coordenadas del metano con el modelo de Williams en los ejes $\mathbf{x}^b, \mathbf{y}^b, \mathbf{z}^b$ . . . . .	32
3.4. Coordenadas del dióxido de carbono con el modelo de Harris y Yung en los ejes $\mathbf{x}^b, \mathbf{y}^b, \mathbf{z}^b$ . . . . .	34
4.1. Cavidades y celda unitaria de un hidrato I . . . . .	44
4.2. Cavidades y celda unitaria de un hidrato II . . . . .	49
4.3. Las 6 posibles configuraciones en los vértices del hielo . . . . .	51
4.4. Técnica de Rahman y Stillinger [42] para la asignación de protones . . . . .	53
4.5. Ajuste de coordenadas al modelo SPC . . . . .	55
4.6. Relación de ejes coordenados en el espacio y los fijos en el cuerpo rígido . . . . .	56
4.7. Reproducción de la red cristalina . . . . .	60
5.1. Variación de la temperatura cuando existe un eficiente acoplamiento entre el baño de calor y el sistema . . . . .	63
5.2. Variación de la temperatura cuando no existe un acoplamiento entre el baño de calor y el sistema . . . . .	63
5.3. Datos experimentales para hidratos de $\text{CH}_4$ I [46] . . . . .	65
5.4. Datos experimentales para hidratos de $\text{CO}_2$ I [46] . . . . .	67
5.5. Configuraciones de hidratos de $\text{CH}_4$ I a 270 K para la simulación $\text{CH}_4$ -s1-NVT-270-6 . . . . .	72

---

5.6. Configuraciones de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K para la simulación CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-7 . . . . .	73
5.7. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K	74
5.8. VACF del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K para simulaciones NVT . . .	75
5.9. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K para simulaciones NVT . . . . .	76
5.10. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NPT de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K y 5 MPa . . . . .	79
5.11. VACF del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT . . . . .	80
5.12. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT . . . . .	81
5.13. Configuraciones de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K para la simulación CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-1 . . . . .	83
5.14. Configuraciones de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K para la simulación CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-7 . . . . .	84
5.15. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K	85
5.16. VACF del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K para simulaciones NVT . . .	86
5.17. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K para simulaciones NVT . . . . .	87
5.18. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NPT de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K y 5 MPa . . . . .	90
5.19. VACF del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT . . . . .	91
5.20. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT . . . . .	92
5.21. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 298 K	94
5.22. VACF del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 298 K para simulaciones NVT . . .	95

---

---

5.23. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 298 K para simulaciones NVT . . . . .	96
5.24. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 273 K	98
5.25. VACF del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 273 K para simulaciones NVT . . .	99
5.26. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> I a 273 K para simulaciones NVT . . . . .	100
5.27. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 273 K	102
5.28. VACF del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 273 K para simulaciones NVT . . .	103
5.29. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> I a 273 K para simulaciones NVT . . . . .	104
6.1. Configuración de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K con un 50 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT . . . . .	108
6.2. Configuración de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K con un 100 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT . . . . .	110
6.3. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K con diferente grado de ocupación . . . . .	111
6.4. VACF del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT . . . . .	112
6.5. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT . . . . .	113
7.1. Configuración de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 273 K con un 50 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT . . . . .	121
7.2. Configuración de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 273 K con un 100 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT . . . . .	122
7.3. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 273 K con diferente grado de ocupación . . . . .	124
7.4. VACF del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT . . . . .	125

---

---

7.5. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH <sub>4</sub> II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT . . . . .	126
7.6. Configuración de hidratos de CO <sub>2</sub> II a 273 K con un 50% de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT . . . . .	129
7.7. Configuración de hidratos de CO <sub>2</sub> II a 273 K con un 100% de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT . . . . .	130
7.8. gOO(r), gOH(r) y gHH(r) para simulaciones NVT de hidratos de CO <sub>2</sub> II a 273 K con diferente grado de ocupación . . . . .	132
7.9. VACF del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT . . . . .	133
7.10. MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CO <sub>2</sub> II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT . . . . .	134

---

# Índice de Tablas

3.1. Parámetros del potencial intermolecular para el modelo SPC . . . . .	31
3.2. Parámetros del potencial intermolecular para el CH <sub>4</sub> . . . . .	32
3.3. Parámetros del potencial intermolecular para el CO <sub>2</sub> . . . . .	33
4.1. Propiedades de las cavidades de los hidratos I y II . . . . .	36
4.2. Razón de diámetros moleculares a diámetros de las cavidades de los hidratos I y II [46] . . . . .	37
4.3. Propiedades cristalográficas del hidrato I . . . . .	41
4.4. Posiciones de Wyckoff para el grupo espacial $Pm3n$ . . . . .	42
4.5. Propiedades cristalográficas del hidrato II . . . . .	45
4.6. Posiciones de Wyckoff para el grupo espacial $Fd3m$ . . . . .	45
4.7. Posiciones de Wyckoff para los centros de las cavidades del hidrato I . . . . .	58
4.8. Posiciones de Wyckoff para los centros de las cavidades del hidrato II . . . . .	59
5.1. Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K . . . . .	71
5.2. Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH <sub>4</sub> I a 270 K y 5 MPa . . . . .	77
5.3. Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K . . . . .	82
5.4. Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CO <sub>2</sub> I a 270 K y 5 MPa . . . . .	88
5.5. Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH <sub>4</sub> I a 298 K . . . . .	93
5.6. Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH <sub>4</sub> I a 273 K . . . . .	97
5.7. Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CO <sub>2</sub> I a 273 K . . . . .	101
6.1. Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K . . . . .	107

---

6.2.	Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K y presiones resultantes de las simulaciones NVT . . . . .	115
6.3.	Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH <sub>4</sub> II a 298 K y 100 MPa .	115
7.1.	Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH <sub>4</sub> II a 273 K . . . . .	123
7.2.	Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH <sub>4</sub> II a 273 K y presiones resultantes de las simulaciones NVT . . . . .	127
7.3.	Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CO <sub>2</sub> II a 273 K . . . . .	128

---

# Nomenclatura

$m$	Masa.
$\mathbf{r}$	Vector de posición.
$\mathbf{f}$	Fuerza total.
$\mathbf{A}$	Matriz de rotación.
$\mathbf{I}$	Tensor de inercia.
$\mathbf{d}$	Vector distancia.
$q_1, q_2, q_3, q_4$	Cuaterniones.
$t$	Tiempo.
$l$	Orden del método de integración.
$c_0, c_1, c_2$ y $c_3$	Coefficientes de Gear.
$s$	Variable correspondiente a un baño térmico de Nosé.
$g$	Número de grados de libertad.
$k_B$	Constante de Boltzmann.
$M_s$	Masa del termostato de Nosé.
$\mathbf{r}'$	Vector de posición del centro de masa con coordenadas escaladas.
$M_v$	Masa del barostato de Andersen.
$r_c$	Radio de corte esférico.
$u(r)$	Función potencial.
$r$	Distancia o coordenada.
$q$	Carga atómica.

---

$e$	Carga del protón o electrón (C).
$U$	Energía potencial total (kJ/mol).
$E_k$	Energía cinética total (kJ/mol).
$N$	Número de moléculas
$V$	Volumen ( $\text{\AA}^3$ ).
$P$	Presión (MPa).
$T$	Temperatura (K).
$\rho$	Densidad ( $\text{gr/cm}^3$ ).
$W$	Función virial.
$g_{OO}(r)$	Función de distribución radial oxígeno-oxígeno.
$g_{OH}(r)$	Función de distribución radial oxígeno-hidrógeno.
$g_{HH}(r)$	Función de distribución radial hidrógeno-hidrógeno.
$MSD(t)$	Desplazamiento cuadrado medio.
$VACF(t)$	Función de autocorrelación de la velocidad.

### Letras griegas

$\phi, \theta, \psi$	Ángulos de Euler.
$\omega$	Velocidad angular.
$\tau$	Torque.
$\delta$	Función delta.
$\sigma$	Parámetro de tamaño para el potencial Lennard-Jones.
$\epsilon$	Parámetro de energía para el potencial Lennard-Jones.
$\epsilon_{RF}$	Constante dieléctrica del medio circundante en el método <i>reaction field</i> .
$\epsilon_0$	Permitividad dieléctrica del vacío.

---

**Subíndices**

$i$	Variable de la molécula $i$ .
$ij$	Variable entre las moléculas $i$ y $j$ .
$x$	Variable en la dirección $x$ .
$y$	Variable en la dirección $y$ .
$z$	Variable en la dirección $z$ .
$ia$	Variable del sitio $a$ de la molécula $i$ .
$jb$	Variable del sitio $b$ de la molécula $j$ .
$tras$	Término traslacional.
$rot$	Término rotacional.
$CM$	Variable del centro de masa.
$ww$	Contribuciones agua-agua.
$uu$	Contribuciones huésped-huésped.
$wu$	Contribuciones agua-huésped.
$O$	Oxígeno.
$C$	Carbono.
$H$	Hidrógeno.

**Superíndices**

$b$	Vector expresado en el sistema coordenado fijo en el cuerpo.
$s$	Vector expresado en el sistema coordenado fijo en el espacio.
$c$	Paso corrector.
$p$	Paso predictor.

---

**Símbolos matemáticos**

$\cdot$	Primera derivada con respecto al tiempo.
$\ddot{\phantom{x}}$	Segunda derivada con respecto al tiempo.
$\nabla$	Operador nabra.
$^{-1}$	Inversa de la matriz.
$T$	Transpuesta de la matriz.
$\Delta$	Incremento.
$\langle \rangle_{ens}$	Promedio del <i>ensemble</i> .
$\langle \rangle$	Promedio temporal.

**Símbolos cristalográficos**

$a, b, c$	Longitud de las aristas.
$\alpha, \beta, \gamma$	Ángulos entre aristas.
$m$	Plano de simetría.
$P, I, F, A, B, C$	Tipos de celdas unitarias.
$a, b, c, n, d$	Planos de deslizamiento.
$a, b, c, d, \dots$	Letras de Wyckoff.

---

# Capítulo 1

## Introducción

Los hidratos son sólidos cristalinos formados por un enrejado de moléculas de agua con pequeñas cavidades y compuestos como el metano o el dióxido de carbono que ocupan estas cavidades, proporcionando estabilidad al hidrato. Hasta la fecha se han identificado completamente tres tipos de estructuras para los hidratos: estructura I, II y H.

Las investigaciones sobre hidratos en los últimos años se han enfocado principalmente en los tópicos que se describen a continuación.

El interés industrial sobre hidratos surge por la obstrucción de equipos y tuberías ante la presencia de estos. Además, desde que las compañías petroleras han estado produciendo en ambientes cada vez más inusuales como el norte de Alaska, Siberia así como abarcando profundidades mayores en los océanos, los problemas que ocasionan los hidratos en los equipos y tuberías se han incrementado.

Debido al reciente descubrimiento de una gran cantidad de hidratos de metano cerca del fondo marino y a la amplia distribución geográfica de estos campos de hidratos, el metano ha resurgido con un renovado interés como una fuente de energía. Se ha estimado que la cantidad de carbono presente en los hidratos de metano a nivel mundial excede por un factor de dos a la cantidad almacenada en los depósitos convencionales de combustibles fósiles [29].

Por otro lado, un riesgo potencial con los hidratos de metano es que la liberación descontrolada del gas, el cual es conocido por su poderoso efecto invernadero, incluso mayor que el causado por el dióxido de carbono, puede contribuir considerablemente al calentamiento

---

global. Aunque los hidratos de metano representan una significativa fuente de hidrocarburos sin explotar, el estudio de la estructura y dinámica de los hidratos de metano bajo presión es crucial para resolver tanto los problemas urgentes de energía en el futuro como del calentamiento mundial.

Por otra parte, el incremento en la concentración atmosférica de dióxido de carbono está siendo considerado como la principal causa del calentamiento global debido al efecto invernadero que origina. Varios investigadores [31, 55] consideran que una posible forma de restringir este incremento es separar el dióxido de carbono de las fuentes contaminantes e inyectarlo en los océanos para que reaccione con el agua y así almacenarlo en forma de hidratos en el fondo marino. Otros autores [58, 59] han propuesto simultáneamente extraer el metano de los hidratos que existen en el fondo de los océanos y reemplazarlo por moléculas de dióxido de carbono.

En el estudio de cualquiera de los temas antes mencionados es necesario primero conocer las propiedades físicas tales como estructura, densidad y composición de los hidratos. Particularmente, resulta importante calcular estas propiedades bajo regímenes de presión que sobrepasan los 10 MPa, por tratarse de hidratos que ocurren en el fondo marino o en tuberías que atraviesan regiones frías del océano.

Tradicionalmente, en el cálculo del equilibrio de fases en sistemas con formación de hidratos, la fase hidrato se modela usando la teoría de van der Waals y Platteeuw. Sin embargo, esta teoría adolece de ciertas idealidades al suponer que el hidrato se comporta como una solución sólida ideal. Aún cuando a bajas temperaturas y presiones el uso de la teoría no representa mayor problema, en rangos de mayor presión y temperatura se observan grandes discrepancias entre los resultados y los datos experimentales.

Ante el desarrollo computacional y de herramientas como la simulación molecular, se han comenzado a estudiar los hidratos a un nivel más detallado sin usar la teoría de van der Waals y Platteeuw, permitiendo así, profundizar en aspectos que no considera esta teoría.

El objetivo principal de este trabajo fue utilizar simulaciones de Dinámica Molecular para estudiar la estabilidad de hidratos tipo II con huéspedes que se conoce solo forman hidratos simples tipo I. Además, se desea calcular las propiedades termofísicas y estructurales de estos

---

---

hidratos.

En esta investigación se eligió como especie huésped al metano, por ser sus hidratos los que existen en mayor cantidad en la naturaleza. Además, otra de las motivaciones por las cuales se eligió este huésped se debe a que existe incertidumbre sobre la estructura que prevalece en los hidratos de metano a presiones cercanas a los 100 MPa [11, 32]. Esto es debido a la dificultad experimental que representa la medición de la fase hidrato a estas presiones. En este trabajo se utilizó la simulación molecular como una alternativa para estudiar la estabilidad del hidrato bajo estas condiciones y tratar de aclarar esas incertidumbres, evitando así el uso de la teoría de van der Waals y Platteeuw, que generalmente falla a estas condiciones de presión.

Por otra parte, van Klaveren y col. [57] en su estudio sobre hidratos de nitrógeno tipo II con cavidades doblemente ocupadas plantea la posibilidad de que ocurra este mismo fenómeno en el caso de hidratos de metano y dióxido de carbono. Por esta razón se incluyeron a los hidratos de dióxido de carbono en este trabajo y se analizó la factibilidad de que existan cavidades doblemente ocupadas en el hidrato tipo II para este tipo de huéspedes.

## 1.1. Descripción del trabajo

En el siguiente capítulo se mencionan los antecedentes reportados en la literatura de trabajos hechos sobre hidratos usando simulación molecular, tanto de Dinámica Molecular (DM) como Monte Carlo (MC).

En el tercer capítulo son descritas brevemente las técnicas de simulación molecular que se usaron en este trabajo. Básicamente se hace énfasis en las técnicas de DM en simulaciones NVT (número de moléculas, volumen y temperatura constantes) y NPT (número de moléculas, presión y temperatura constantes), así como en los métodos de cálculo de las propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas. En la parte final del capítulo se describen los potenciales intermoleculares del enrejado y sus huéspedes.

En el cuarto capítulo se mencionan algunos detalles de los hidratos con estructuras I y II, además de sus respectivas propiedades cristalográficas.

---

---

Las simulaciones NVT y NPT requieren de ciertos parámetros, entre los cuales figuran las masas del termostato y barostato que permitirán mantener la temperatura y la presión oscilando alrededor de un valor constante, respectivamente. Estos parámetros se requieren ajustar de acuerdo a la naturaleza y a las condiciones bajo las cuales se encuentra el sistema. En el quinto capítulo se especifican los criterios que se siguieron para determinar las masas de los termostatos y barostatos.

En el sexto capítulo se analizan los hidratos de metano con estructura II a 298 K con diferentes grados de ocupación de sus cavidades. Se comparan además estos resultados con los obtenidos para la estructura I.

En el séptimo capítulo se estudia la doble ocupación de las cavidades grandes del hidrato II para el metano y el dióxido de carbono.

Finalmente, el último capítulo contiene las conclusiones de la investigación y las sugerencias para trabajos futuros.

---

# Capítulo 2

## Antecedentes

En este capítulo se hace una revisión por los diversos trabajos que existen en la literatura sobre hidratos usando las diferentes técnicas de simulación molecular.

van der Waals y Platteeuw [56] propusieron los fundamentos del modelo para la descripción del potencial químico del agua en la fase hidrato, considerando varios tipos de cavidades y moléculas huésped. Este modelo es la base principal de todos los métodos predictivos de condiciones de formación de hidratos actualmente empleados. El modelo combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción y está basado en las siguientes suposiciones [56]:

- Los huéspedes están localizados dentro de las cavidades y una cavidad nunca puede contener más de una molécula huésped.
- La interacción huésped-agua puede ser descrita por una función potencial y la cavidad es considerada perfectamente esférica.
- Los huéspedes rotan libremente dentro de la cavidad.
- No existe interacción entre huéspedes en las diferentes cavidades.
- Los huéspedes solamente interactúan con las moléculas de agua más próximas.
- Los huéspedes no distorsionan la red de moléculas de agua del hidrato.

---

Se han propuesto diferentes ecuaciones de estado y modelos de solución para describir las fases fluidas presentes en el equilibrio hidrato-gas-líquido [8, 46]. Estas ecuaciones de estado y modelos de solución junto con la teoría de van der Waals y Platteeuw permiten conocer la presión o temperatura a la cual existe el hidrato en equilibrio con las otras fases. Además, se han usado diferentes conjuntos de parámetros en la teoría de van der Waals y Platteeuw, todos ellos optimizados para reproducir de manera confiable los datos experimentales [13, 20]. Aunque existen ciertas regiones de los diagramas de fases donde los errores en la predicción de las presiones de formación de hidratos son pequeños, ocurren regiones donde los métodos predictivos fallan. Adicionalmente, en algunos casos aún cuando las presiones predichas son cercanas a los datos experimentales, la predicción de las razones de ocupación de cavidades no lo es. Diversos autores [7, 49], han atribuido las imprecisiones de los métodos predictivos anteriores a las aproximaciones empleadas en el desarrollo de la teoría de van der Waals y Platteeuw.

Los esfuerzos por desarrollar un modelo para la fase hidrato que no involucre idealidades, aunados al desarrollo computacional actual, han propiciado que cada vez se empiecen a usar más las técnicas de simulación molecular tales como Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM). Estas herramientas permiten investigar la importancia de las suposiciones en las cuales se basa la teoría de van der Waals y Platteeuw. Actualmente, existen muy pocos trabajos hechos sobre hidratos usando MC en comparación con los que existen usando DM.

Los primeros en usar MC fueron Tester y col. [50] quienes, empleando esta técnica, evaluaron la integral configuracional para luego calcular las constantes de las isotermas de adsorción de Langmuir. Estas constantes son necesarias para encontrar la presión de disociación del hidrato usando la teoría de van der Waals y Platteeuw. Sin embargo, sus errores en las predicciones de las presiones de los hidratos de metano y dióxido de carbono son mayores al 100 %.

Otros autores como Tanaka y col. [49] hicieron simulaciones MC manteniendo el potencial químico, volumen y temperatura del sistema constantes durante la simulación. Su objetivo fue estudiar la estabilidad de los hidratos con huéspedes esféricos y no esféricos, en equilibrio hielo-hidrato-gas. Las presiones calculadas son mucho más cercanas a las experimentales que

---

---

las obtenidas usando la teoría de van der Waals y Platteeuw. Al final sugieren usar funciones potenciales más apropiadas entre los huéspedes y el enrejado para mejorar los resultados.

Entre los primeros trabajos hechos sobre hidratos usando DM destacan los de Tse y col. [53, 52, 51, 54] quienes han determinado y analizado las vibraciones moleculares tanto de los huéspedes como del enrejado. Entre las especies huésped analizadas se encuentran el metano, xenón y el óxido de etileno para la estructura I y el kriptón para la estructura II. Las simulaciones empleadas son en algunos casos del tipo NVT y en otros del tipo NPT. En los trabajos anteriores, los resultados obtenidos con DM se han comparado con los espectros vibracionales experimentales obtenidos por técnicas como Raman o IR. Estos resultados han provisto información vital sobre los hidratos durante las décadas pasadas como es: la estructura del hidrato, ocupación de cavidades, composición del hidrato y su dinámica molecular.

Rodger [44] realizó simulaciones de DM del tipo NVT con hidratos de metano I para examinar las aproximaciones en las cuales está basada la teoría de van der Waals y Platteeuw. En sus simulaciones permitió movilidad al enrejado y analizó el grado hasta el cual el enrejado del hidrato se relaja alrededor de las moléculas huésped. Encontró que el comportamiento del enrejado depende significativamente tanto de la naturaleza como del número de moléculas huésped presentes, un efecto que es despreciado en la teoría de van der Waals y Platteeuw.

Horikawa y col. [22] realizaron simulaciones NPT para estudiar la dinámica de hidratos II con moléculas huésped diatómicas como nitrógeno y oxígeno. Sus principales resultados indican que los huéspedes se distribuyen lejos de los centros de las cavidades grandes y se mueven alrededor de ellos. En el caso de las cavidades chicas, los huéspedes están localizados en los centros y tienen una orientación que coincide con uno de los planos cristalográficos del hidrato.

Fujii y col. [16] hicieron simulaciones NVT con DM para benceno en solución acuosa y en un hidrato, con el fin de comparar la estabilidad y los movimientos rotacionales del benceno en ambos sistemas. La energía potencial total es menor en el hidrato que en la fase acuosa como resultado de la formación de puentes de hidrógeno más estables en el enrejado. La energía potencial del benceno en el hidrato es mayor que en la solución acuosa. Esto implica que los huéspedes no están ligados a las moléculas de agua de alrededor y su rotación es

---

---

menos impedida en el hidrato que en la solución acuosa.

Zelevansky y col. [60] realizaron simulaciones de DM a presión constante para hidratos con huéspedes de diferentes tamaños, obteniendo como resultado que el volumen de la celda se incrementa con el tamaño del huésped.

Debido a que existe evidencia experimental acerca de hidratos de nitrógeno con algunas de las cavidades grandes doblemente ocupadas [27], van Klaveren y col. [57] hicieron simulaciones de DM del tipo NVT y NPT. Ellos investigaron la posibilidad de que existan dos moléculas de nitrógeno en una cavidad grande. El hidrato permaneció estable para todas las presiones, temperaturas y composiciones analizadas en las simulaciones. Una indicación de la estabilidad del hidrato es el comportamiento de la celda de simulación. Esta debe mantenerse cúbica durante la simulación NPT. Además, las funciones de distribución radial (RDF), que reflejan la estructura del enrejado, son indicadores de estabilidad. Si el sistema no es estable sus RDF se parecen a las de un líquido. Esto último se debe a que el hidrato desaparece convirtiéndose en un líquido con un gas disuelto en él. Aparte de estos criterios se calculó la energía del sistema para checar la estabilidad del hidrato.

Chialvo y col. [9] utilizaron simulaciones de DM, bajo condiciones isotérmicas-isobáricas, para analizar las propiedades termofísicas y estructurales de los hidratos de dióxido de carbono y metano. En particular, analizaron el efecto de la naturaleza, tipo y asimetría de la molécula huésped, el tipo de potencial para el agua y el grado de ocupación de las cavidades, en las propiedades del hidrato. Revisaron y analizaron algunos intentos que se han hecho para mejorar la teoría de van der Waals y Platteeuw y llegaron a la conclusión de que las fallas en esta teoría y sus modificaciones radican en que se ha despreciado la pequeña pero importante contribución de las interacciones huésped-huésped. Así, una teoría general debe incluir explícitamente estas interacciones.

Moon y col. [36] han empleado simulaciones NPT para simular la formación inicial de cristales de hidrato de metano I en la interfase agua-gas. Durante el tiempo de simulación se logró obtener la nucleación y crecimiento de aglomerados, cuyo tamaño es comparable al tamaño predicho para los núcleos críticos.

Finalmente, Storr y col. [47] han empleado simulaciones NVT para estudiar el efecto de

---

---

un nuevo inhibidor cinético en la interfase entre un hidrato formado por metano y propano con estructura II y gas natural.

Por otra parte, la apropiada determinación de la forma del potencial intermolecular entre hidrocarburos y agua es esencial para la predicción de propiedades de sistemas como los hidratos. Desafortunadamente, las técnicas experimentales actuales no pueden ser usadas fácilmente para medir directamente el potencial de interacción agua-hidrocarburos. Por lo tanto, es común usar potenciales de Lennard-Jones o de Kihara para representar las interacciones huésped-enrejado en los hidratos. Los parámetros de estos potenciales son a menudo ajustados a datos experimentales de hidratos [46], usando la teoría de van der Waals y Platteeuw, o son obtenidos a partir de una simple regla de mezclado. Una alternativa para determinar los potenciales de interacción huésped-enrejado, independientes de la teoría de van der Waals y Platteeuw y de cualquier otro método, es desarrollar el potencial a partir de principios básicos o métodos *ab initio*. Autores como Cao y col. [7] y Klauda y Sandler [26] han comenzado a explorar esta alternativa.

---

# Capítulo 3

## Conceptos de Dinámica Molecular

En este capítulo se detallan los pasos que se siguen durante una simulación de DM, así como los principales conceptos que involucra. Entre los resultados que se obtienen de una simulación de DM se encuentran las propiedades termodinámicas como la energía del sistema, presión y temperatura, además de propiedades estructurales como las funciones de distribución radial y propiedades dinámicas como las funciones de autocorrelación de la velocidad y el desplazamiento cuadrado medio atómico. Estas propiedades permitirán el análisis de la estabilidad del hidrato. La forma de calcular dichas propiedades son revisadas en este capítulo.

Una simulación de DM es determinística y se realiza a través de la solución de las ecuaciones de movimiento a nivel molecular. El procedimiento general consiste de tres etapas: la fase de inicialización, donde se asignan los valores iniciales de las posiciones, velocidades y de cualquier otra derivada requerida, para cada molécula y se calculan las fuerzas iniciales para todas las interacciones; la fase de equilibración, donde se resuelven las ecuaciones de movimiento, con un algoritmo de diferencias finitas, para desplazar el sistema de un estado inicial a un estado de equilibrio; y la fase de producción, donde se acumulan las contribuciones a los promedios temporales de las propiedades de interés. A continuación se detallan las ecuaciones de movimiento y los algoritmos para integrarlas.

## 3.1. Ecuaciones de movimiento para moléculas rígidas

Las moléculas son lineales o no lineales dependiendo de su geometría y pueden ser consideradas flexibles o rígidas si existe o no movimiento dentro de ellas. Cuando las moléculas son pequeñas y compactas, estas se suponen rígidas. Aunque en la realidad no existe tal rigidez, es una buena aproximación considerar que sus ángulos internos y longitudes de enlaces se mantienen constantes.

En este trabajo los componentes de los hidratos son moléculas de agua, metano y dióxido de carbono las cuales por ser de tamaño relativamente pequeño se pueden considerar como rígidas. Debido a su geometría las moléculas de agua y metano son no lineales, mientras que las de dióxido de carbono son lineales. Las ecuaciones siguientes son aplicables tanto para moléculas lineales como no lineales siempre y cuando se observen ciertas consideraciones que se explicarán al final de la sección.

El movimiento de cuerpos rígidos se compone de dos partes completamente independientes: el movimiento traslacional de los centros de masa a lo largo de sus ejes y la rotación alrededor del centro de masa. A continuación se describen estos dos tipos de movimiento.

### 3.1.1. Movimiento traslacional

Para los grados de libertad traslacionales se usan las ecuaciones de Newton, aplicadas al centro de masa de la molécula  $i$ , de masa  $m_i$  y de aceleración  $\ddot{\mathbf{r}}_i$ :

$$\mathbf{f}_i = \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{f}_{ij} = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{f}_i$  es la suma de las fuerzas exteriores  $\mathbf{f}_{ij}$  que actúan sobre la molécula  $i$ , debido a interacciones con la molécula  $j$ , en su centro de masa  $\mathbf{r}_i$ . Comúnmente, en vez de conocer el valor de estas fuerzas, se tiene una función de energía potencial que describe la interacción entre las moléculas, de esta manera,  $\mathbf{f}_i$  se puede calcular a partir de la energía potencial  $U$ .

La orientación de un cuerpo rígido indica la relación que existe entre un sistema de coordenadas fijas en el espacio y uno con origen en el centro de masa del cuerpo. Los componentes

de cualquier vector unitario  $\mathbf{r}$  pueden ser expresados en el sistema fijo en el cuerpo o fijo en el espacio: la notación es  $\mathbf{r}^b$  y  $\mathbf{r}^s$ , respectivamente. Estos componentes están relacionados a través de la matriz de rotación ortogonal  $\mathbf{A}$  por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{r}^b = \mathbf{A} \cdot \mathbf{r}^s \quad (3.2)$$

$$\mathbf{r}^s = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{r}^b = \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{r}^b \quad (3.3)$$

Los componentes de la matriz de rotación ortogonal  $\mathbf{A}$  son los cosenos directores de los vectores (medidos en los ejes fijos en el cuerpo) en el sistema coordenado fijo en el espacio y ellos definen la orientación molecular; aunque realmente sólo se requieren de tres cantidades independientes para determinar la orientación de un cuerpo rígido: los ángulos de Euler  $\phi, \theta, \psi$ .

### 3.1.2. Movimiento rotacional

Las ecuaciones de Euler para el movimiento rotacional de un cuerpo rígido, en el sistema coordenado fijo en el cuerpo, son:

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{ix}^b &= \frac{\tau_{ix}^b}{I_{ixx}^b} + \left( \frac{I_{iyy}^b - I_{izz}^b}{I_{ixx}^b} \right) \omega_{iy}^b \omega_{iz}^b \\ \dot{\omega}_{iy}^b &= \frac{\tau_{iy}^b}{I_{iyy}^b} + \left( \frac{I_{izz}^b - I_{ixx}^b}{I_{iyy}^b} \right) \omega_{iz}^b \omega_{ix}^b \\ \dot{\omega}_{iz}^b &= \frac{\tau_{iz}^b}{I_{izz}^b} + \left( \frac{I_{ixx}^b - I_{iyy}^b}{I_{izz}^b} \right) \omega_{ix}^b \omega_{iy}^b \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde  $\tau_{ix}^b$ ,  $\tau_{iy}^b$  y  $\tau_{iz}^b$  son los momentos de las fuerzas o torques;  $\omega_{ix}^b$ ,  $\omega_{iy}^b$  y  $\omega_{iz}^b$ , las velocidades angulares, e  $I_{ixx}^b$ ,  $I_{iyy}^b$ ,  $I_{izz}^b$ , los momentos principales del tensor de inercia.

Las ecuaciones de Euler son calculadas en el sistema fijo en el cuerpo porque en este sistema el tensor de inercia  $\mathbf{I}$  es diagonal. Para cada molécula  $i$  conformada por  $a$  sitios o átomos que interaccionan entre si, los elementos diagonales de  $\mathbf{I}$  se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 I_{ixx}^b &= \sum_a m_{ia}^b (r_{iax}^{b2} + r_{iaz}^{b2}) \\
 I_{iyy}^b &= \sum_a m_{ia}^b (r_{iax}^{b2} + r_{iax}^{b2}) \\
 I_{izz}^b &= \sum_a m_{ia}^b (r_{iax}^{b2} + r_{iax}^{b2})
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

donde  $m_{ia}^b$  es la masa del sitio  $a$  en la molécula  $i$ ;  $r_{iax}^b$ ,  $r_{iax}^b$  y  $r_{iaz}^b$  son las coordenadas del sitio  $a$  de la molécula  $i$  en el sistema fijo en el cuerpo.

El movimiento rotacional está gobernado por el torque alrededor del centro de masa. El torque es más fácil de calcular en el sistema coordenado fijo en el espacio que en el sistema fijo en el cuerpo. La siguiente ecuación define a  $\boldsymbol{\tau}_i^s$ :

$$\boldsymbol{\tau}_i^s = \sum_a (\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i) \times \mathbf{f}_{ia} = \sum_a \mathbf{d}_{ia} \times \mathbf{f}_{ia} \tag{3.6}$$

donde  $\mathbf{d}_{ia}$  es la posición del sitio  $a$  de la molécula  $i$  relativa al centro de masa molecular y  $\mathbf{f}_{ia}$  es la suma de las fuerzas que actúan en el sitio  $a$  de la molécula  $i$ . Para las ecuaciones de Euler se requiere al torque en el sistema fijo en el cuerpo, el cual puede calcularse a partir de la ecuación anterior y la Ecuación 3.2.

Las velocidades angulares, en el sistema fijo en el cuerpo para cada molécula  $i$ , se obtienen a partir de las derivadas de los ángulos de Euler:

$$\begin{pmatrix} \omega_{ix}^b \\ \omega_{iy}^b \\ \omega_{iz}^b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ \sin \theta \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \cos \theta & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\psi} \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

Existen ciertas inconveniencias al usar los ángulos de Euler en las ecuaciones de movimiento rotacional debido a que ocurren divergencias en los términos que involucran  $\sin \theta$ , cuando  $\theta$  se aproxima a 0 ó  $\pi$ . Por tal motivo se prefiere usar los cuaterniones. Para cada molécula  $i$  los cuaterniones están definidos en función de los ángulos de Euler como:

$$\begin{aligned}
 q_{1_i} &= \sin(\theta/2) \cos((\phi - \psi)/2) \\
 q_{2_i} &= \sin(\theta/2) \sin((\phi - \psi)/2) \\
 q_{3_i} &= \cos(\theta/2) \sin((\phi + \psi)/2) \\
 q_{4_i} &= \cos(\theta/2) \cos((\phi + \psi)/2)
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

donde los componentes  $q_{1_i}$ ,  $q_{2_i}$ ,  $q_{3_i}$  y  $q_{4_i}$  deben ser normalizados para cada molécula  $i$  con  $\sum_{k=1}^4 q_{k_i}^2 = 1$ . La matriz de rotación ortogonal  $\mathbf{A}$  queda entonces expresada en términos de cuaterniones a través de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{A} = 2 \begin{pmatrix} q_{1_i}^2 + q_{4_i}^2 - 1/2 & q_{1_i}q_{2_i} + q_{3_i}q_{4_i} & q_{1_i}q_{3_i} - q_{2_i}q_{4_i} \\ q_{1_i}q_{2_i} - q_{3_i}q_{4_i} & q_{2_i}^2 + q_{4_i}^2 - 1/2 & q_{2_i}q_{3_i} + q_{1_i}q_{4_i} \\ q_{1_i}q_{3_i} + q_{2_i}q_{4_i} & q_{2_i}q_{3_i} - q_{1_i}q_{4_i} & q_{3_i}^2 + q_{4_i}^2 - 1/2 \end{pmatrix} \tag{3.9}$$

De esta manera los componentes de las velocidades angulares  $\omega_i^b$  pueden expresarse en función de cuaterniones y sus derivadas de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\begin{pmatrix} \omega_{ix}^b \\ \omega_{iy}^b \\ \omega_{iz}^b \\ 0 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} q_{4_i} & q_{3_i} & -q_{2_i} & -q_{1_i} \\ -q_{3_i} & q_{4_i} & q_{1_i} & -q_{2_i} \\ q_{2_i} & -q_{1_i} & q_{4_i} & -q_{3_i} \\ q_{1_i} & q_{2_i} & q_{3_i} & q_{4_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{q}_{1_i} \\ \dot{q}_{2_i} \\ \dot{q}_{3_i} \\ \dot{q}_{4_i} \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

Es posible también eliminar las derivadas de las velocidades angulares de las ecuaciones de Euler (3.4), a través de la siguiente ecuación:

$$\begin{pmatrix} \ddot{q}_{1_i} \\ \ddot{q}_{2_i} \\ \ddot{q}_{3_i} \\ \ddot{q}_{4_i} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_{4_i} & -q_{3_i} & q_{2_i} & q_{1_i} \\ q_{3_i} & q_{4_i} & -q_{1_i} & q_{2_i} \\ -q_{2_i} & q_{1_i} & q_{4_i} & q_{3_i} \\ -q_{1_i} & -q_{2_i} & -q_{3_i} & q_{4_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\omega}_{ix}^b \\ \dot{\omega}_{iy}^b \\ \dot{\omega}_{iz}^b \\ -2 \sum_{k=1}^4 \dot{q}_{k_i}^2 \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

Al sustituir las Ecuaciones 3.10 y 3.11 en las ecuaciones de Euler (3.4) resulta un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden para el movimiento rotacional expresado en función únicamente de cuaterniones y sus derivadas. Este sistema junto con el formado

---

por las ecuaciones de Newton (3.1) son las ecuaciones de movimiento de Newton-Euler para partículas rígidas.

Como se mencionó anteriormente, en el caso de las moléculas rígidas lineales se pueden usar las ecuaciones de movimiento descritas en este apartado; sin embargo, teniendo cuidado de que el componente de la velocidad angular fijo en el cuerpo, correspondiente al eje de rotación, siempre tenga un valor de cero. Esto se debe a que en las moléculas lineales uno de los momentos principales del tensor de inercia desaparece y los otros dos son iguales. Otra alternativa consiste en calcular las coordenadas de la molécula en el sistema coordenado fijo en el cuerpo de tal manera que ninguno de los tres momentos principales del tensor de inercia desaparezca.

En este trabajo para el caso de las moléculas de dióxido de carbono se usó esta última alternativa con la finalidad de evitar indeterminaciones en las ecuaciones de Euler (3.4) al desaparecer uno de los momentos principales del tensor de inercia.

Los sistemas de ecuaciones diferenciales que resultan pueden ser integrados usando un método de diferencias finitas, como el que se describe en la siguiente sección.

## 3.2. Métodos de diferencias finitas

Un método estándar para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias como las descritas en la sección anterior es el método de diferencias finitas.

El objetivo de cualquier método de diferencias finitas en DM es, dado las posiciones, velocidades y cualquier otra propiedad dinámica en el tiempo  $t$ , determinar las posiciones, velocidades, etc., en el tiempo  $t + \Delta t$ , con un suficiente grado de precisión. Los valores dinámicos en el tiempo  $t + \Delta t$  se calculan a partir de una serie de potencias de  $\Delta t$ , que se trunca en un término dado, por ejemplo, en  $(\Delta t)^l$ , donde  $l$  es el orden del método.

Existen muchos métodos numéricos para integrar las ecuaciones de movimiento. La evaluación de las fuerzas es el cálculo que ocupa más tiempo durante una simulación, entonces cualquier método de integración que requiera más de una vez este cálculo por ciclo de integración, quedará descartado, a menos que pueda permitir un incremento en el tamaño de  $\Delta t$ ,

---

mientras mantiene la misma precisión. Sin embargo, debido a la fuerza fuertemente repulsiva que existe a cortas distancias en el potencial de Lennard-Jones, hay un límite superior para  $\Delta t$ , así que métodos como el Runge-Kutta son incapaces de aumentar el tamaño de paso más allá de este límite. Lo mismo sucede para aquellos métodos que cambian  $\Delta t$  dinámicamente para mantener un nivel especificado de precisión.

Entre los métodos más usados en DM se encuentra el método predictor-corrector de Gear. Este método es muy apropiado para resolver problemas que implican dinámicas de cuerpos rígidos como las ecuaciones de la sección anterior.

Para resolver las ecuaciones de movimiento traslacional (un algoritmo similar se usa para el movimiento rotacional) el método predictor-corrector de Gear consta de las siguientes partes:

- *Predicción:* En esta etapa se predicen las posiciones moleculares  $\mathbf{r}_i$  y sus derivadas en el tiempo  $t + \Delta t$  usando una expansión de series de Taylor en el tiempo  $t$ , truncada hasta los términos que aquí se muestran (aunque se pueden incluir más términos, dependiendo de la precisión deseada):

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i^p(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2} + \dddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^3}{6} \\
 \dot{\mathbf{r}}_i^p(t + \Delta t) &= \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \dddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2} \\
 \ddot{\mathbf{r}}_i^p(t + \Delta t) &= \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \dddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t \\
 \dddot{\mathbf{r}}_i^p(t + \Delta t) &= \dddot{\mathbf{r}}_i(t)
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Estas ecuaciones no generan trayectorias correctas cuando el tiempo avanza, por que no se ha introducido en ellas las ecuaciones de movimiento. Esto se hace a través del paso corrector; sin embargo, es necesario efectuar antes el siguiente cálculo.

- *Evaluación:* Las fuerzas en cada molécula en el tiempo  $t + \Delta t$  se evalúan a partir de las posiciones predichas. A partir de la Ecuación 3.1 se pueden conocer las aceleraciones corregidas  $\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t)$ . Estas aceleraciones pueden compararse con las aceleraciones predichas a partir de la Ecuación 3.12 y se estima el tamaño del error en el paso predictor:

$$\Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i^c(t + \Delta t) - \ddot{\mathbf{r}}_i^p(t + \Delta t) \quad (3.13)$$

- *Corrección*: Las posiciones predichas y sus derivadas se corrigen a partir de la ecuación anterior, usando:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i^c(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i^p(t + \Delta t) + c_0\Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) \\ \dot{\mathbf{r}}_i^c(t + \Delta t) &= \dot{\mathbf{r}}_i^p(t + \Delta t) + c_1\Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) \\ \ddot{\mathbf{r}}_i^c(t + \Delta t) &= \ddot{\mathbf{r}}_i^p(t + \Delta t) + c_2\Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) \\ \ddot{\mathbf{r}}_i^c(t + \Delta t) &= \ddot{\mathbf{r}}_i^p(t + \Delta t) + c_3\Delta\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Los coeficientes de Gear  $c_0, c_1, c_2$  y  $c_3$  brindan estabilidad numérica al algoritmo. Estos dependen del orden de la ecuación diferencial a resolver y del número de términos que se incluyen en la serie de Taylor del predictor. Los valores de los coeficientes se encuentran reportadas en varios textos de simulación molecular [2, 19, 43].

### 3.3. Control de la temperatura y presión

Un programa típico de simulación molecular implica el cálculo de las energías, fuerzas, etc. Sin embargo, el algoritmo global de la simulación está determinado por la elección del *ensemble*. Un *ensemble* puede ser considerado como una colección imaginaria de un gran número de sistemas en diferentes estados cuánticos, donde cada sistema tiene las mismas propiedades macroscópicas como aquellas elegidas para describir el estado termodinámico de un sistema real. Por ejemplo, cada sistema de un *ensemble* canónico debe tener el mismo número de moléculas, volumen y temperatura (simulación NVT) que el sistema real que representa.

Las ecuaciones de movimiento de Newton-Euler, descritas al inicio de este capítulo, conducen de manera natural al *ensemble* microcanónico (simulación NVE) porque la energía es conservada mientras se mantienen constantes el número de moléculas y volumen. Sin embargo, es preferible hacer simulaciones a temperatura y/o presión constantes por que estas

variables, a diferencia de la energía, son más fáciles de relacionar con los resultados experimentales. Las ecuaciones de movimiento deben ser modificadas para permitir otro *ensemble* diferente al microcanónico.

Existen varias alternativas que pueden usarse para mantener la temperatura constante en una simulación; sin embargo, no todas muestrean exactamente un *ensemble* canónico. Dos alternativas que si mantienen la temperatura constante y muestrean un *ensemble* canónico son el método estocástico [3] y el método del Lagrangiano extendido [39]. El método estocástico viola la naturaleza determinística de una simulación MD por lo cual es preferible usar el método del Lagrangiano extendido.

La idea del método del Lagrangiano extendido fue presentado primero por Andersen [3], para simulaciones a presión constante. Posteriormente, Nosé [39] propone el método para simulaciones a temperatura constante. El objetivo del método es introducir grados de libertad adicionales en la formulación de las ecuaciones de movimiento. Nosé [39], introduce un grado de libertad adicional  $s$  correspondiente a un baño de calor, de tal manera que la temperatura se mantiene alrededor de un valor constante y la energía total de la celda de simulación fluctúa debido al contacto térmico con el baño de calor. Las interacciones térmicas entre el sistema y un baño de calor son expresadas como un escalamiento de las velocidades de las partículas por una variable  $s$ . Las ecuaciones siguientes describen al esquema propuesto por Nosé para simulaciones NVT.

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \frac{\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.15)$$

$$\ddot{s} = \frac{\dot{s}^2}{s} + \frac{s}{M_s} \left[ \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - gk_B T + \sum_i \boldsymbol{\omega}_i^b \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_i^b \right] \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{ix}^b &= \frac{\tau_{ix}^b}{I_{ixx}} + \left( \frac{I_{iyy} - I_{izz}}{I_{ixx}} \right) \omega_{iy}^b \omega_{iz}^b - \frac{\dot{s}}{s} \omega_{ix}^b \\ \dot{\omega}_{iy}^b &= \frac{\tau_{iy}^b}{I_{iyy}} + \left( \frac{I_{izz} - I_{ixx}}{I_{iyy}} \right) \omega_{iz}^b \omega_{ix}^b - \frac{\dot{s}}{s} \omega_{iy}^b \\ \dot{\omega}_{iz}^b &= \frac{\tau_{iz}^b}{I_{izz}} + \left( \frac{I_{ixx} - I_{iyy}}{I_{izz}} \right) \omega_{ix}^b \omega_{iy}^b - \frac{\dot{s}}{s} \omega_{iz}^b \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde  $g$  es el número de grados de libertad y  $M_s$  es el parámetro asociado con el cambio de la variable  $s$ , cuyo valor debe ajustarse empíricamente. La velocidad del proceso de relajación de un estado de no equilibrio a uno de equilibrio a temperatura constante depende del valor de  $M_s$ . La respuesta es rápida con un  $M_s$  pequeño y lenta con uno grande.

En las Ecuaciones 3.17 las velocidades angulares y sus derivadas pueden expresarse en función de cuaterniones, como se expresó en la Sección 3.1 de este capítulo.

Para mantener la presión constante en el caso del *ensemble* isobárico-isotérmico (número de moléculas, presión y temperatura constantes) existen también varias alternativas, no obstante la más rigurosa y que conduce a un efectivo muestreo de este *ensemble* es la aplicación del método del Lagangriano extendido tanto para la temperatura como la presión, lo cual da origen al esquema conocido como Nosé-Andersen.

Andersen [3], propone mantener la presión constante utilizando el volumen de la celda de simulación como un grado de libertad adicional. La condición de presión constante se alcanza cambiando el volumen de manera uniforme para balancear la presión interna, determinada por el movimiento de las partículas y las interacciones interatómicas, con una presión externa. Para derivar el método se introducen las coordenadas escaladas  $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i/V^{1/3}$ , las cuales son independientes del volumen. Este procedimiento de escalamiento sólo es aplicado para el movimiento traslacional porque las coordenadas del movimiento rotacional no tienen una escala de longitud.

A continuación se muestran las ecuaciones de movimiento, en función de las coordenadas escaladas, para una simulación NPT de acuerdo al esquema Nosé-Andersen.

$$\ddot{\mathbf{r}}'_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i V^{1/3}} - \left( \frac{\dot{s}}{s} + \frac{2\dot{V}}{3V} \right) \dot{\mathbf{r}}'_i \quad (3.18)$$

$$\ddot{s} = \frac{\dot{s}^2}{s} + \frac{s}{M_s} \left[ \sum_i m_i V^{2/3} \dot{\mathbf{r}}'^2_i - gk_B T + \sum_i \boldsymbol{\omega}_i^b \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_i^b \right] \quad (3.19)$$

$$\ddot{V} = \frac{\dot{V}\dot{s}}{s} + \frac{s^2}{3VM_v} \left[ \sum_i m_i V^{2/3} \dot{\mathbf{r}}'^2_i + V^{1/3} \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}'_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} - 3PV \right] \quad (3.20)$$

donde  $\mathbf{f}_{ij}$  es calculada en coordenadas sin escalar y  $M_v$  puede ser interpretado como la masa de un pistón que expande o comprime el material, cuyo valor debe ser ajustado empíricamente. Aunque la dinámica del sistema depende del valor de  $M_v$ , los promedios de la trayectoria son independientes del valor de  $M_v$ , es decir a mayor valor de  $M_v$  más lentas son las fluctuaciones del volumen, mientras que a menor  $M_v$  más rápidas las fluctuaciones del volumen.

Debido a que el escalamiento no afecta al movimiento rotacional, este se describe a través de la Ecuación 3.17 donde pueden ser sustituidos  $\omega_i^b$  y  $\dot{\omega}_i^b$  por cuaterniones y sus derivadas.

### 3.4. Propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas

La simulación molecular permite la rigurosa aplicación de los principios de mecánica estadística para calcular las propiedades de un sistema. Desde el punto de vista de mecánica estadística, las propiedades de un sistema macroscópico tales como presión o densidad representan promedios sobre todos los posibles estados cuánticos que puede asumir el sistema, es decir, representan promedios del *ensemble*.

El promedio del *ensemble* de cualquier propiedad  $A$  puede ser obtenido a través de:

$$\langle A \rangle_{ens} = \sum_k A_k p_k \quad (3.21)$$

donde  $A_k$  es el valor de  $A$  en el estado cuántico  $k$ ,  $p_k$  representa la probabilidad de observar el estado cuántico  $k$  y  $\langle \rangle_{ens}$  denota un valor promedio del *ensemble*. Sin embargo, los resultados que se obtienen de una simulación de DM no son promedios de *ensemble*, sino promedios temporales  $\langle \rangle$  de los valores de  $A$  obtenidos después de cada  $m$  ciclos de integración de las ecuaciones de movimiento, durante un total de  $M$  ciclos que excluyen la etapa de equilibración:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t) dt \approx \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(m\Delta t) \quad (3.22)$$

---

Los promedios temporales de las propiedades del sistema real están relacionados a los promedios del *ensemble* a través del postulado de *ergodicidad*. Este indica que el promedio temporal de una propiedad dinámica de un sistema real, es igual al promedio del *ensemble* de esa propiedad:

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_{ens} \quad (3.23)$$

Entre las propiedades termodinámicas más relevantes que se pueden obtener de una simulación molecular se encuentran: la presión, la temperatura, la densidad y la energía total que resulta de la suma de las energías potencial y cinética. En varios trabajos reportados en la literatura sobre hidratos se han determinado este tipo de propiedades además de otras que sirven para estudiar la estructura de los hidratos y su dinámica como son las funciones de distribución radial, las funciones de autocorrelación de la velocidad y el desplazamiento cuadrado medio atómico [16, 24, 57]. En los siguientes apartados se explican con más detalle algunos aspectos del cálculo de varias propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas.

Antes de continuar, es necesario mencionar dos aspectos importantes que están relacionados con el cálculo de las propiedades que se describen a continuación: el uso de condiciones de frontera periódicas y la truncación del potencial. El problema de los efectos de superficie en la caja de simulación pueden ser superados implementando condiciones frontera periódicas. De esta manera la caja de simulación es replicada periódicamente en las tres direcciones creando un *lattice* infinito. Durante la simulación, cuando una molécula en la caja original sale de ésta, una de sus imágenes periódicas entrará por el lado opuesto. Entonces, no existen paredes que limiten la caja original y no hay moléculas en su superficie.

Por otra parte, si se tiene un *lattice* infinito entonces también será infinito el número de interacciones a calcular. Para disminuir el número de cálculos se usa la convención de la mínima imagen y un potencial truncado a un radio de corte esférico  $r_c$ . La convención de la mínima imagen supone que una molécula, situada en el centro de una región del mismo tamaño y forma de la caja de simulación original, interactúa con todas las moléculas cuyos centros están dentro de esta región, esto es con la imagen periódica más cercana de las otras  $N - 1$  moléculas. Para fuerzas de corto alcance normalmente se aplica un radio de corte

---

esférico. Esto significa que la función potencial  $u(r)$  se vuelve cero para  $r \geq r_c$ .

La energía cinética total es la suma de las contribuciones traslacional y rotacional para el sistema de  $N$  moléculas de masa  $m_i$ :

$$E_k = E_{k_{tras}} + E_{k_{rot}} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \boldsymbol{\omega}_i^b \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_i^b \quad (3.24)$$

La energía potencial  $U$  resulta de la contribución a la energía potencial de las interacciones intermoleculares e intramoleculares. Las interacciones intramoleculares son necesarias cuando se considera que las moléculas vibran y rotan alrededor de sus enlaces. Las interacciones intermoleculares se contabilizan a través de las contribuciones de pares, tripletes o de grupos con más moléculas. El metano, dióxido de carbono y el agua, por su tamaño, pueden ser tratados únicamente con interacciones intermoleculares entre todas las combinaciones de pares de moléculas. Así, la energía potencial se expresa como:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} u(r_{ij}) \quad (3.25)$$

donde  $u_{ij}$  es la función potencial que describe la interacción entre las moléculas  $i$  y  $j$  y  $r_{ij}$  es la magnitud de la distancia entre los centros de masa de las moléculas  $i$  y  $j$ . La presión es calculada con:

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle \quad (3.26)$$

donde  $V$  es el volumen del sistema;  $k_B$  es la constante de Boltzmann;  $T$  es la temperatura y  $W$  es la función virial, definida a partir de las fuerzas intermoleculares:

$$W = \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \quad (3.27)$$

Cuando las moléculas están definidas a partir de sitios,  $\mathbf{f}_{ij}$  es la suma de todas las fuerzas sitio-sitio actuando entre moléculas.

Para un sistema de  $N$  moléculas con  $g$  grados de libertad traslacional, la temperatura está relacionada con la energía cinética traslacional (también se puede obtener a partir del término rotacional) a través de:

$$T = \frac{2 \langle E_k \rangle_{tras}}{gk_B} \quad (3.28)$$

Como se mencionó anteriormente, cuando se usa una función potencial truncada a un radio de corte esférico  $r_c$ , es necesario corregir los resultados de la simulación para compensar la parte del potencial que considera las interacciones no electrostáticas de largo alcance:

$$U = U_c + 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 u(r) dr \quad (3.29)$$

$$PV = (PV)_c - \frac{2}{3}\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r \frac{du(r)}{dr} r^2 dr \quad (3.30)$$

donde  $U_c$  y  $(PV)_c$  son los valores de la energía potencial y del término  $PV$  obtenidos con la función potencial  $u(r)$  truncada en  $r_c$ , usando las Ecuaciones 3.25 y 3.26. La corrección de largo alcance supone que para  $r > r_c$  las moléculas están uniformemente distribuidas.

Para el cálculo de las interacciones electrostáticas de largo alcance los métodos más utilizados son el de sumas de Ewald [15] y el *reaction field* [37]. Ambos métodos han sido usados en trabajos de dinámica molecular con hidratos [57, 24, 9]. En el método de sumas de Ewalds el sistema se vuelve infinitamente grande debido a una multiplicación de la caja de simulación. El esfuerzo computacional se ve entonces incrementado en un orden de aproximadamente  $N^{3/2}$ , donde  $N$  es el número de moléculas en la caja de simulación. En el método *reaction field* la caja de simulación es rodeada por un medio dieléctrico sin estructura con el cual las partículas de la caja de simulación interactúan. Este método es menos complejo comparado con el de sumas de Ewalds y el número de cálculos es del orden de aproximadamente  $N$ . El método de *reaction field* requiere de conocer la constante dieléctrica del medio circundante  $\epsilon_{RF}$ . En simulaciones de líquidos altamente polares es común emplear  $\epsilon_{RF} = \infty$ .

De acuerdo al método *reaction field*, para dos moléculas  $i$  y  $j$  cuyos centros de masa están a una distancia más allá del radio de corte  $r_c$ , las interacciones electrostáticas de largo alcance son calculadas por medio de la siguiente ecuación:

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j (\epsilon_{RF} - 1) r_{ij}^2}{4\pi\epsilon_0 (2\epsilon_{RF} + 1) r_c^3} \quad (3.31)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre centros de masa moleculares,  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas en la molécula  $i$  y  $j$ , respectivamente.

### 3.4.1. Funciones de distribución radial: RDF

Entre las propiedades estáticas que pueden ser extraídas de las trayectorias generadas en el curso de una simulación de DM, las propiedades estructurales son de particular interés debido a que estas consideran el orden local en un sistema molecular. De esta manera, la función de distribución radial,  $g(r)$ , describe la organización espacial de las moléculas alrededor de una molécula central y puede servir para identificar la estructura del enrejado de sólidos cristalinos, como es el caso de los hidratos.

La función de distribución radial es de gran importancia por que se puede relacionar directamente con magnitudes termodinámicas y se puede medir experimentalmente por la difracción de rayos X o de neutrones.

Una RDF proporciona la probabilidad de encontrar un par de átomos separados por una distancia  $r$ , en relación con la probabilidad esperada para una distribución completamente aleatoria a la misma densidad. Para un sistema en el cual todos los átomos son idénticos, la RDF se reduce a un promedio sobre todos los pares de átomos:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.32)$$

La forma que tiene la función  $\delta$  es discutida en textos de simulación molecular [2, 19, 43].

En el caso de moléculas con sitios de interacción, la ecuación anterior se aplica para cada par sitio-sitio posible entre las moléculas, obteniendo así, las funciones de distribución radial sitio-sitio que permiten examinar la distribución de las separaciones de los diferentes sitios de las moléculas. Para un par de sitios llamados a y b que pertenecen a las moléculas  $i$  y  $j$ , respectivamente, se tiene:

$$g_{ia,jb}(r) = \frac{\langle n_{jb}(r + \Delta r) \rangle}{4\pi\rho_{jb} \int_r^{r+\Delta r} r^2 dr} \quad (3.33)$$

donde  $\langle n_{jb}(r + \Delta r) \rangle$  corresponde al número promedio de sitios  $b$  de las moléculas  $j$ , para los cuales la distancia al sitio  $a$  de las moléculas  $i$  está comprendida entre  $r$  y  $r + \delta r$ . Finalmente,  $\rho_{jb}$  es la densidad media de sitios  $b$  en las moléculas  $j$ .

Comúnmente, se utiliza un histograma para contabilizar las separaciones de todos los pares de sitios y calcular  $\langle n_{jb}(r + \Delta r) \rangle$ :

- Se calculan las distancias  $r_{ia,jb}$  para todos los pares de sitios.
- Estas distancias son ordenadas en un histograma donde cada intervalo tiene un ancho de tamaño  $\Delta r$  y se extiende desde  $r$  hasta  $r + \Delta r$ , de esta manera se obtiene  $n_{jb}(r + \Delta r)$ .
- Finalmente, se calcula el promedio dividiendo entre el número total de sitios  $b$  y el número de veces que se calculó el histograma.

Generalmente, la función de distribución radial presenta un único pico para un gas. Para un líquido, se observa un primer pico aislado y después se presentan algunos picos que fluctúan alrededor del valor de la unidad. Para un sólido, se observan varios picos muy marcados con valles que llegan a tener un valor de cero entre ellos.

### 3.4.2. Desplazamiento cuadrado medio: MSD

La dinámica de las moléculas ocasiona que estas colisionen unas con otras y de la observación de la trayectoria de cualquier molécula dada se encuentra que esta vaga erráticamente y aleatoriamente a través de un volumen disponible. Aunque no hay un movimiento dirigido, generalmente una molécula no permanecerá indefinidamente en la vecindad de su posición actual. La pregunta que surge entonces es: ¿Qué tan lejos viaja una molécula en un intervalo de tiempo dado?. El desplazamiento cuadrado medio o MSD por sus siglas en inglés es precisamente una medida de la distancia promedio que una molécula recorre.

La importancia de la función MSD radica en que esta puede ser usada en el cálculo del coeficiente de difusión. Las MSD están definidas por:

$$MSD(t) = \left\langle \sum_i |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (3.34)$$

---

En esta ecuación,  $\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$  es la distancia recorrida por una molécula  $i$  durante algún intervalo de tiempo  $t$ , y la magnitud al cuadrado de este vector es promediada sobre varios orígenes y sobre todas las moléculas en el sistema. Por orígenes queremos decir que cualquier tiempo puede ser considerado el origen en la ecuación anterior.

Si la molécula no encontrara en su trayecto a otras moléculas, entonces la distancia recorrida sería proporcional al intervalo de tiempo, y las MSD se incrementarían cuadráticamente con  $t$  como en el caso de un gas muy diluido.

En fases más densas como un líquido, el comportamiento cuadrático se mantiene solamente por un corto período, del orden del tiempo de colisión medio. Después de este período las MSD se incrementan linealmente con el tiempo.

La velocidad de crecimiento de las MSD depende de que tan a menudo la molécula sufre colisiones. Las moléculas constituyentes de sólidos estables vibran alrededor de sus sitios y no se alejan demasiado de sus posiciones. Tal comportamiento se refleja en la oscilación de las MSD alrededor de un valor medio y la aparición de un *plateau*. La altura de este *plateau* indica la amplitud de las vibraciones alrededor de los sitios.

En el cálculo de las MSD se debe de tener cuidado de excluir el uso de las condiciones frontera periódicas.

### 3.4.3. Funciones de autocorrelación de la velocidad: VACF

La función de autocorrelación de la velocidad (VACF) provee una manera de estudiar la evolución en el tiempo del sistema. La VACF mide la correlación que existe entre la velocidad de una partícula en un tiempo inicial arbitrario y su valor en un tiempo posterior  $t$ .

La VACF es una propiedad de equilibrio del sistema, debido a que esta describe correlaciones entre velocidades a diferentes tiempos a lo largo de una trayectoria de equilibrio. Si el sistema está en equilibrio la VACF depende solamente de la diferencia entre el tiempo inicial y el tiempo  $t$  y se pueden considerar para su cálculo diferentes orígenes. Al final la VACF se promedia sobre los orígenes considerados y sobre todas las moléculas en el sistema.

Esta función es de gran interés debido a que su integración con respecto al tiempo está re-

---

lacionada con el coeficiente de difusión; mientras que su transformada de Fourier está relacionada con resultados experimentales, como el espectro infrarrojo del sistema.

La VACF normalizada está dada por:

$$VACF(t) = \frac{\left\langle \sum_i (\dot{\mathbf{r}}_i(0) \cdot \dot{\mathbf{r}}_i(t)) \right\rangle}{\left\langle \sum_i (\dot{\mathbf{r}}_i(0) \cdot \dot{\mathbf{r}}_i(0)) \right\rangle} \quad (3.35)$$

donde  $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$  es la velocidad de una partícula  $i$  en el tiempo  $t$  y  $\dot{\mathbf{r}}_i(0)$  es la velocidad de la partícula  $i$  en el tiempo inicial.

La VACF para un gas está representada como una gráfica que decae exponencialmente como resultado de la presencia de fuerzas débiles que lentamente destruyen la correlación que existe entre la velocidad en el tiempo inicial y la velocidad en un tiempo posterior  $t$ .

Cuando las fuerzas presentes en la fase son más fuertes como en el caso de un líquido, existe un movimiento difusivo que destruye rápidamente cualquier movimiento oscilatorio. Por lo tanto, la VACF puede exhibir una función con un sólo mínimo, antes de decaer a cero.

En el caso de los sólidos, los átomos están acomodados con distancias muy pequeñas entre ellos. En estas circunstancias, los átomos tienden a buscar locaciones donde exista un balance entre las fuerzas repulsivas y atractivas. En un sólido estas locaciones son extremadamente estables y los átomos no pueden escapar fácilmente de sus posiciones. Su movimiento es por lo tanto oscilatorio, es decir, el átomo vibra cambiando su velocidad al final de cada oscilación. Este comportamiento se refleja en la VACF como una función que oscila fuertemente de positivo a negativo y así sucesivamente. Las oscilaciones no serán de igual magnitud, pero decaerán con el tiempo debido a que existen fuerzas actuando en los átomos capaces de destruir el movimiento oscilatorio perfecto.

De manera general los procedimientos para calcular las VACF y las MSD son muy similares. Aún cuando el cálculo de estas dos funciones puede hacerse durante el transcurso de la simulación, es común preferir un algoritmo de cálculo que analice los resultados hasta el final de la simulación. Los resultados van siendo almacenados en un archivo cada determinado tiempo. En el caso de las VACF la información guardada en este archivo se refiere a las

velocidades de los centros de masa de cada molécula de agua en el enrejado. Para calcular las MSD se guardó en un archivo, cada determinado tiempo, las coordenadas de los oxígenos para cada molécula del enrejado.

Sea una propiedad  $A(t)$  la cual puede ser las velocidades para el cálculo de las VACF o las posiciones en el caso de las MSD. Esta propiedad se encuentra almacenada a intervalos idénticos de tiempo ( $\Delta t$ ) en el archivo. Típicamente  $\Delta t$  será un múltiplo pequeño del tiempo de integración usado en la simulación. Si se usa  $k$  para identificar configuraciones sucesivas almacenadas en el archivo tal que  $t = k\Delta t$ , entonces la definición de una función de autocorrelación no normalizada para  $A(t)$  es:

$$C_{AA}(k) = \langle A(k)A(0) \rangle = \frac{1}{k_{max}} \sum_{k_0=1}^{k_{max}} A(k_0)A(k_0 + k) \quad (3.36)$$

Es decir, la función de autocorrelación  $C_{AA}(k)$  es el promedio sobre  $k_{max}$  orígenes del producto de  $A$  en el tiempo  $k_0\Delta t$  y  $A$  en el tiempo  $k\Delta t$  posterior. Para cada valor de  $k$ , el valor de  $k_0 + k$  nunca debe exceder el número de valores de  $A$  almacenados en el archivo. En la Ecuación 3.36 se supone que cada dato es usado como origen. Esto no es necesario y además puede ser ineficiente, debido a que orígenes sucesivos podrían estar altamente correlacionados. Un cálculo más rápido resulta de sumar sobre cada 5 ó 10 puntos respecto a un origen, luego volver a elegir otro origen y así sucesivamente.

Este algoritmo de cálculo se ilustra en la Figura 3.1. En este caso para  $N$  moléculas se tienen 9 datos almacenados para la variable  $A$ , se eligen 5 orígenes ( $A(k_0)$ ,  $A(k_2)$ ,  $A(k_4)$ ,  $A(k_6)$ ,  $A(k_8)$ ) y se consideran 4 datos, incluyendo al origen, para el cálculo del producto  $A(k_0)A(k_0 + k)$  con respecto a cada origen. Entonces, las funciones de autocorrelación se calcularían para estos 9 datos sumando cada producto que involucra intervalos de tiempo igualmente espaciados y dividiendo entre el número de productos considerados, así como de moléculas. Las funciones de autocorrelación quedarían expresadas de la siguiente manera:

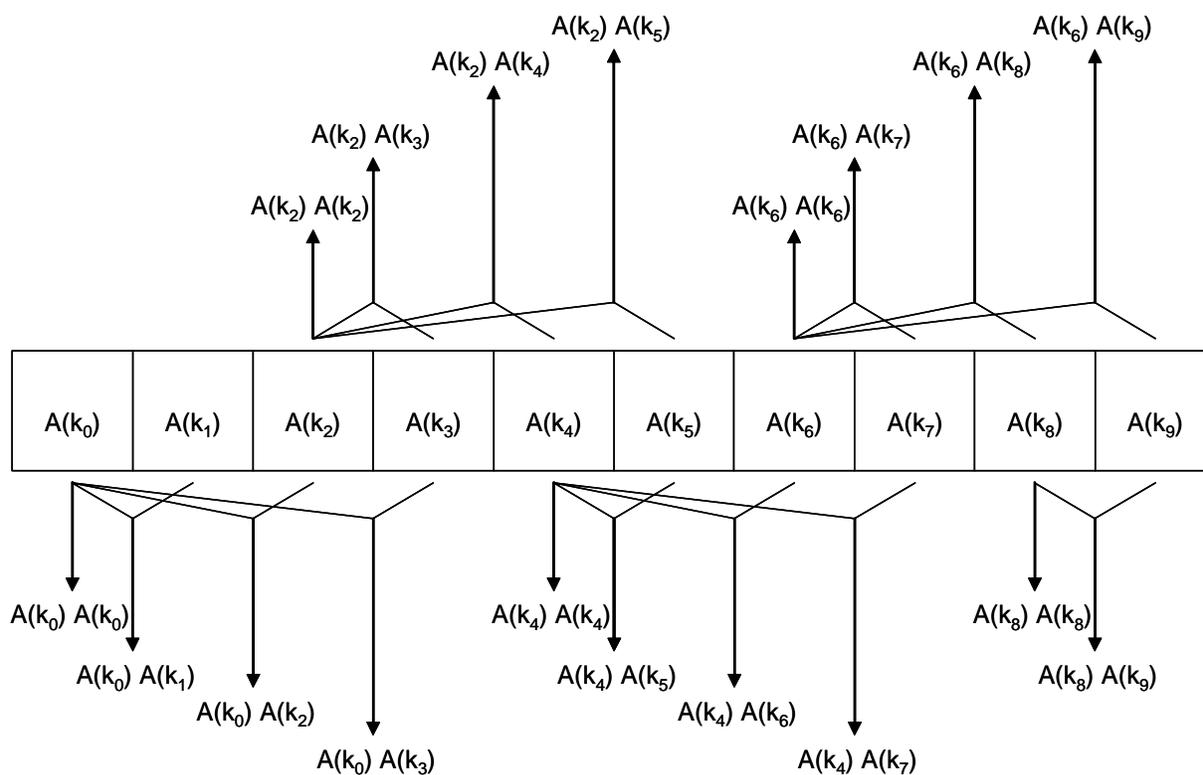


Figura 3.1: Cálculo de una función de autocorrelación

$$\begin{aligned}
 C_{AA}(k_0) &= (A(k_0)A(k_0) + A(k_2)A(k_2) + A(k_4)A(k_4) + A(k_6)A(k_6) + A(k_8)A(k_8))/(5N) \\
 C_{AA}(k_1) &= (A(k_0)A(k_1) + A(k_2)A(k_3) + A(k_4)A(k_5) + A(k_6)A(k_7) + A(k_8)A(k_9))/(5N) \\
 C_{AA}(k_2) &= (A(k_0)A(k_2) + A(k_2)A(k_4) + A(k_4)A(k_6) + A(k_6)A(k_8))/(4N) \\
 C_{AA}(k_3) &= (A(k_0)A(k_3) + A(k_2)A(k_5) + A(k_4)A(k_7) + A(k_6)A(k_9))/(4N)
 \end{aligned}
 \tag{3.37}$$

### 3.5. Potenciales intermoleculares

Para calcular las interacciones que existen entre las moléculas que forman el hidrato es necesario definir las funciones potenciales que describan estas interacciones. En el siguiente apartado se detallan las funciones potenciales que se han elegido para el enrejado y las especies huésped del hidrato así como las razones de por que se eligieron estos potenciales.

### 3.5.1. Interacciones intermoleculares del enrejado

Actualmente existen diversos modelos para describir las interacciones entre moléculas de agua, no obstante el modelo SPC [4] es bastante exitoso para reproducir la mayoría de las propiedades termodinámicas del agua no solamente a temperatura ambiente, región para la cual fue originalmente diseñado, sino también en un amplio intervalo de condiciones incluyendo las supercríticas. Además, este modelo ha sido usado con anterioridad por diferentes autores para simular el enrejado del hidrato [9, 44, 53, 60].

Por los motivos anteriores, en este trabajo las interacciones agua-agua en el enrejado son descritas usando el modelo SPC. Este modelo consta de tres sitios dispuestos de la siguiente manera: la molécula de agua tiene un sitio de interacción de van der Waals localizado en el átomo del oxígeno el cual tiene además una carga electrostática negativa y los otros dos sitios son dos cargas electrostáticas positivas localizadas en cada uno de los átomos de hidrógeno. Otros parámetros del modelo SPC son: la longitud del enlace  $l_{OH} = 1.0 \text{ \AA}$ ; el ángulo de enlace  $\angle_{HOH} = 109.5^\circ$  y el momento dipolo  $\mu = 2.27 \text{ D}$ .

Los parámetros del modelo se muestran en la Tabla 3.1. El modelo incorpora un potencial de Lennard-Jones para las interacciones oxígeno-oxígeno y un modelo Coulombico para las interacciones electrostáticas entre todos los sitios con cargas. Así, para dos moléculas idénticas  $i$  y  $j$ , la energía potencial esta dada por:

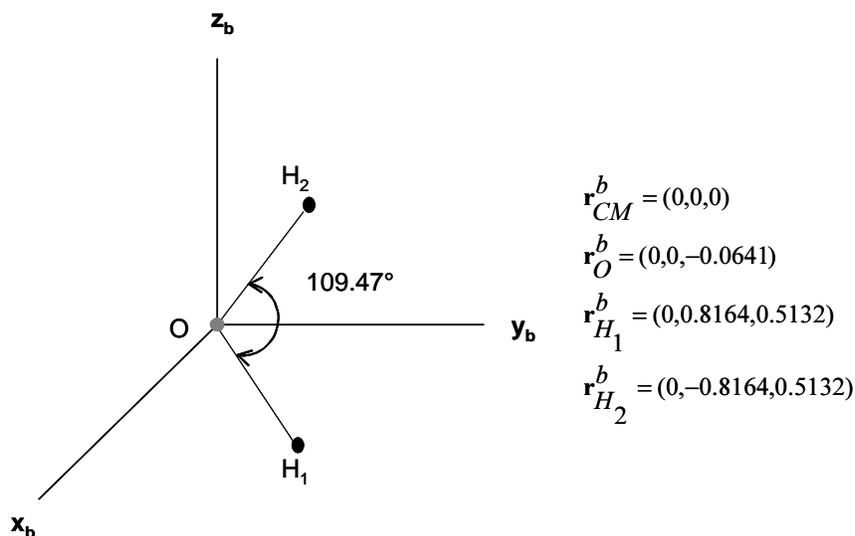
$$u_{ij}(r_{ij}) = \sum_a^3 \sum_b^3 \left( \frac{q_{ia}q_{jb}}{4\pi\epsilon_0 r_{ia,jb}} + 4\epsilon_{ia,jb} \left[ \left( \frac{\sigma_{ia,jb}}{r_{ia,jb}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ia,jb}}{r_{ia,jb}} \right)^6 \right] \right) \quad (3.38)$$

donde  $q_{ia}$  es la carga en el sitio  $a$  de la molécula  $i$  y  $q_{jb}$  es la carga en el sitio  $b$  de la molécula  $j$ . Los valores de las diferentes cargas se muestran en la Tabla 3.1 donde  $e$  es la carga del protón o electrón.  $r_{ia,jb}$  es la distancia entre los sitios  $a$  y  $b$  localizados en las moléculas  $i$  y  $j$ , respectivamente.  $\epsilon_{ia,jb}$  y  $\sigma_{ia,jb}$  son los parámetros de energía y tamaño, respectivamente, para la interacción Lennard-Jones entre los sitios  $a$  y  $b$ .

Según el modelo SPC si se coloca una molécula de agua en un sistema coordenado fijo en el cuerpo de la molécula de tal manera que el centro de masa molecular coincida con el origen de este y ambos hidrógenos estén localizados en el plano  $\mathbf{yz}$ , entonces las coordenadas

$\epsilon_{OO}/k_B$ (K)	$\sigma_{OO}$ (Å)	$q_O$ (e)	$q_H$ (e)
78.23	3.166	-0.820	0.410

Tabla 3.1: Parámetros del potencial intermolecular para el modelo SPC


 Figura 3.2: Coordenadas del agua con el modelo SPC en los ejes  $\mathbf{x}^b, \mathbf{y}^b, \mathbf{z}^b$ 

de cada uno de los sitios de la molécula corresponden a los que se muestran en la Figura 3.2.

### 3.5.2. Interacciones intermoleculares del huésped

A continuación se explican los potenciales intermoleculares del metano y dióxido de carbono que describen las interacciones huésped-huésped y huésped-enrejado en el hidrato.

#### Metano

Las interacciones metano-metano son calculadas usando el modelo con cinco sitios de Williams, descrito por Chialvo y col. [9]. Este modelo ha reproducido bastante bien las propiedades termofísicas y el equilibrio vapor-líquido del metano por lo cual decidió implementarse en este trabajo.

El metano es considerado una molécula rígida en el modelo. Se supone una longitud de

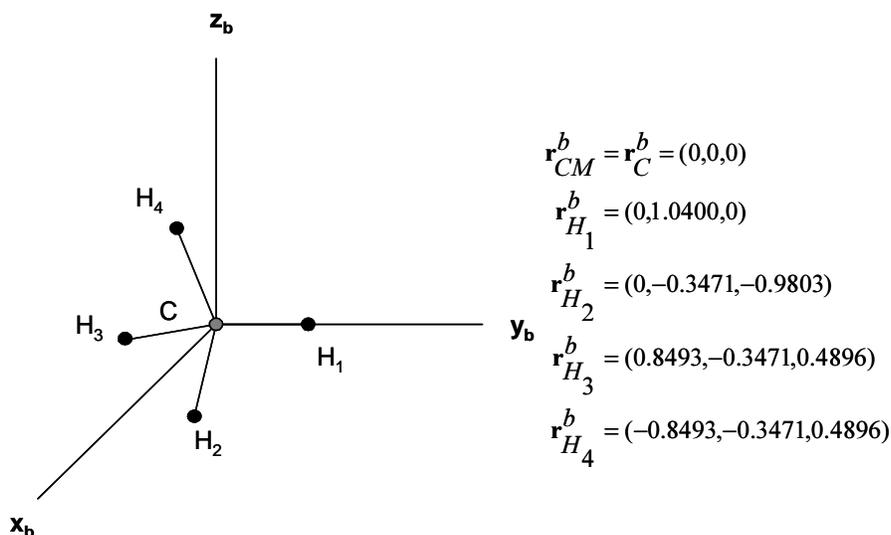


Figura 3.3: Coordenadas del metano con el modelo de Williams en los ejes  $\mathbf{x}^b, \mathbf{y}^b, \mathbf{z}^b$

enlace  $l_{CH} = 1.04 \text{ \AA}$  y un ángulo de enlace  $\angle_{HCH} = 109.5^\circ$ . Las interacciones sitio-sitio CC, CH y HH son descritas a través de un potencial Lennard-Jones:

$$u_{ij}(r_{ij}) = \sum_a^5 \sum_b^5 \left( 4\epsilon_{ia,jb} \left[ \left( \frac{\sigma_{ia,jb}}{r_{ia,jb}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ia,jb}}{r_{ia,jb}} \right)^6 \right] \right) \quad (3.39)$$

Los parámetros del potencial Lennard-Jones se muestran en la Tabla 3.2.

Interacción	$\epsilon_{ia,jb}/k_B$ (K)	$\sigma_{ia,jb}$ (Å)
CC	48.72	3.351
CH	20.55	3.024
HH	6.79	2.868

Tabla 3.2: Parámetros del potencial intermolecular para el  $\text{CH}_4$

Si se coloca el centro de masa de una molécula de metano en el origen de un sistema coordinado fijo en el cuerpo  $\mathbf{x}^b, \mathbf{y}^b, \mathbf{z}^b$  entonces las coordenadas de cada uno de sus sitios son las que se muestran en la Figura 3.3.

Los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  para las interacciones enrejado-huésped se obtienen usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{ia,jb} = \frac{1}{2}[\sigma_{ia,ia} + \sigma_{jb,jb}] \quad (3.40)$$

$$\epsilon_{ia,jb} = [\epsilon_{ia,ia}\epsilon_{jb,jb}]^{\frac{1}{2}} \quad (3.41)$$

### Dióxido de carbono

El dióxido de carbono se describe como una molécula rígida lineal a través del modelo desarrollado por Harris y Yung [21]. La principal razón por la cual se eligió este potencial para este trabajo es por que este modelo provee una apropiada descripción de la curva de equilibrio líquido-vapor para el dióxido de carbono y sus correspondientes propiedades termodinámicas.

El modelo tiene tres sitios Lennard-Jones con cargas centradas en cada átomo. Se considera una longitud del enlace  $l_{CO} = 1.149 \text{ \AA}$  y una carga  $q_C = 0.6512e$ , en el centro del carbono. Existen dos cargas negativas iguales en los centros de los oxígenos de tal manera que la carga neta de la molécula es cero. La ecuación del potencial intermolecular es:

$$u_{ij}(r_{ij}) = \sum_a^3 \sum_b^3 \left( \frac{q_{ia}q_{jb}}{4\pi\epsilon_0 r_{ia,jb}} + 4\epsilon_{ia,jb} \left[ \left( \frac{\sigma_{ia,jb}}{r_{ia,jb}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ia,jb}}{r_{ia,jb}} \right)^6 \right] \right) \quad (3.42)$$

En la Tabla 3.3 se muestran los parámetros del potencial Lennard-Jones para el modelo de Harris y Yung [21]:

Interacción	$\epsilon_{ia,jb}/k_B$ (K)	$\sigma_{ia,jb}$ (Å)
CC	28.129	2.757
CO	47.588	2.892
OO	80.507	3.033

Tabla 3.3: Parámetros del potencial intermolecular para el  $\text{CO}_2$

Una molécula de dióxido de carbono según el modelo de Harris y Yung tiene las coordenadas mostradas en la Figura 3.4 cuando su centro de masa se encuentra en el origen de un sistema coordenado fijo en el cuerpo. Como se mencionó anteriormente, la elección de esta

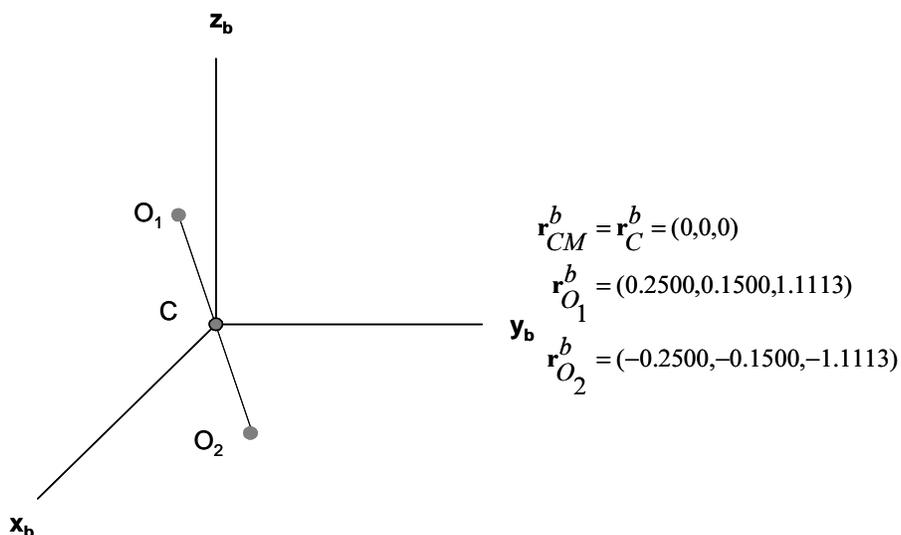


Figura 3.4: Coordenadas del dióxido de carbono con el modelo de Harris y Yung en los ejes  $x^b, y^b, z^b$

orientación molecular obedece a evitar que ninguno de los tres momentos principales del tensor de inercia para esta molécula desaparezca y así poder usar las ecuaciones de movimiento descritas en este capítulo.

Los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  para las interacciones enrejado-huésped se obtienen usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, descritas en las Ecuaciones 3.40 y 3.41.

# Capítulo 4

## Generalidades de los hidratos I y II

En esta sección se detallan aspectos relacionados con las estructuras de los hidratos I y II, como son sus propiedades cristalográficas, los factores que determinan el tipo de estructura formada y algunas de las sustancias que se conoce forman hidratos.

### 4.1. Definiciones y propiedades

Los hidratos son miembros de una clase de compuestos llamados clatratos. Por esta razón también son conocidos como hidratos clatráticos. Los clatratos fueron descritos por Powell [41] como aquellos compuestos de inclusión en los cuales dos o más componentes están asociados sin una unión química ordinaria. Esta asociación es a través de la inclusión completa de un conjunto de moléculas en una estructura formada por otras.

La estructura de un hidrato consiste de una red de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno en una manera similar a la forma en que están unidas en el hielo. Dentro de los intersticios vacantes o cavidades de la red se encuentran moléculas de una especie huésped unidas a las moléculas de agua por fuerzas de van der Waals dando estabilidad al sistema y formando el hidrato. La red de moléculas de agua es metaestable y no puede existir sin al menos una ocupación parcial de sus cavidades por las moléculas huésped.

Los hidratos I y II tienen dos clases de cavidades denominadas chicas y grandes. Las cavidades difieren no solo en tamaño sino también en la forma. En particular la cavidad

chica  $5^{12}$ , que es un poliedro con doce caras pentagonales, tiene la misma forma en las dos estructuras. La cavidad grande en el hidrato I es denominada  $5^{12}6^2$  debido a que se trata de un poliedro con 12 caras pentagonales y 2 hexagonales. En el caso del hidrato II, la cavidad grande es la  $5^{12}6^4$ , un poliedro con 12 caras pentagonales y 4 hexagonales. El hidrato I es una estructura en la cual las cavidades  $5^{12}$  están unidas a través de sus vértices, mientras que en el hidrato II, las cavidades  $5^{12}$  están unidas a través de sus caras. Los espacios entre las uniones de las  $5^{12}$  forman las  $5^{12}6^2$  en el hidrato I y las  $5^{12}6^4$  en el hidrato II.

Las propiedades de cada una de las cavidades para las dos estructuras son detalladas en la Tabla 4.1.

Estructura	I		II	
	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$
Descripción	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$
Cavidades/celda	2	6	16	8
Moléculas H <sub>2</sub> O/celda	46		136	
Radio promedio de la cavidad, Å	3.95	4.33	3.91	4.73
Número de coordinación <sup>a</sup>	20	24	20	28
<sup>a</sup> Número de oxígenos en la periferia de la cavidad.				

Tabla 4.1: Propiedades de las cavidades de los hidratos I y II

Cuando existe sólo un tipo de especie huésped se dice que el hidrato es simple; en caso contrario, el hidrato es mixto. El número de moléculas huésped por moléculas de agua en los hidratos está determinado por las condiciones de presión y temperatura a las cuales se forman. Usualmente la relación molecular huésped:agua en los hidratos simples varía de 1:6 a 1:19. Estas variaciones ocasionan que los hidratos sean conocidos como compuestos no estequiométricos.

En general, las ocupaciones típicas de las cavidades grandes son mayores al 95 % mientras la ocupación de las cavidades chicas es del orden del 50 %. La ocupación de las cavidades al

Molécula	Diámetro molecular, Å	I		II	
		5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
N <sub>2</sub>	4.1	0.804	0.700	0.817 <sup>s</sup>	0.616 <sup>s</sup>
CH <sub>4</sub>	4.36	0.855 <sup>s</sup>	0.744 <sup>s</sup>	0.868	0.655
CO <sub>2</sub>	5.12	1.0	0.834 <sup>s</sup>	1.02	0.769
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.5	1.08	0.939 <sup>s</sup>	1.10	0.826
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.28	1.23	1.07	1.25	0.943 <sup>s</sup>
<sup>s</sup> Indica cavidad ocupada en un hidrato simple.					

Tabla 4.2: Razón de diámetros moleculares a diámetros de las cavidades de los hidratos I y II [46]

igual que el tipo de estructura formada está determinada en gran parte por el tamaño del huésped.

La no estequiometría del hidrato parece estar relacionada a la razón del diámetro molecular del huésped y el diámetro libre de la cavidad. La no estequiometría aumenta cuando esta razón se aproxima a la unidad. En la Tabla 4.2, tomada de Sloan [46], se indican estas razones de diámetros para algunos gases formadores de hidratos I y II. De acuerdo a este autor, para razones por debajo de 0.76 las fuerzas atractivas no pueden estabilizar la cavidad y para razones mayores a 1.0 la molécula huésped no puede entrar a la cavidad sin ocasionar su distorsión. De la misma manera se observa que los huéspedes capaces de estabilizar las cavidades chicas de cualquier estructura, también estabilizarán sus cavidades grandes.

Aún cuando se indica en la Tabla 4.2 que las moléculas de dióxido de carbono únicamente estabilizan las cavidades grandes de la estructura I, se ha comprobado que el dióxido de carbono ocupa los dos tipos de cavidades [23].

---

## 4.2. Estructura de la celda unitaria del hidrato I

Una celda unitaria es el volumen más pequeño y característico que puede usarse para describir la estructura del cristal total. La repetición periódica de la celda unitaria en las tres direcciones del espacio da origen al cristal total. El arreglo atómico que existe dentro de cada celda unitaria es idéntico al que existe en todas las otras que conforman al cristal. Los parámetros que determinan el tamaño de la celda unitaria son la longitud de sus tres aristas ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) y la forma de la celda unitaria esta dada por el valor de los ángulos entre dichas aristas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Además de las propiedades geométricas que definen la celda unitaria de un cristal, otras propiedades importantes en un cristal son los elementos de simetría que presenta. La simetría es una propiedad de un objeto en la cual después de que éste es movido en alguna forma, el objeto parece estar en la misma posición como antes del movimiento. A este movimiento del objeto se le conoce como operación o elemento de simetría. Existe una convención para designar operaciones de simetría, la de Hermann-Mauguin (H-M). Entre los elementos de simetría que se encuentran en los cristales están los siguientes [14]:

- Plano de simetría: Son planos de simetría que dividen al cristal en dos partes tales que una es la imagen especular de la otra. La operación de simetría correspondiente es la reflexión sobre el plano. En el sistema H-M esta operación se representa por el símbolo  $m$ .
  - Eje de simetría: En este caso la operación de simetría correspondiente es la rotación. En los cristales, los ejes de simetría sólo pueden ser binarios (2), ternarios (3), cuaternarios (4) o senarios (6), dependiendo del número de repeticiones que se produzcan de la forma geométrica del cristal (orden de la rotación). Así, un eje de orden 3 (ternario) produce 3 repeticiones del cristal, una cada  $360/3=120$  grados de giro.
  - Centro de simetría: Es un punto que cumple la condición de que cualquier línea recta que pasa por él corta la superficie en dos puntos cada uno en una cara opuesta, situados a la misma distancia del primero. Su símbolo en el sistema H-M es  $i$  y la operación de
-

---

simetría correspondiente es la inversión.

Para estas operaciones de simetría existen exactamente 32 combinaciones posibles o grupos puntuales. Estos grupos puntuales se clasifican en 7 sistemas cristalinos, caracterizado cada uno por un mínimo de elementos de simetría que deben poseer todas las formas cristalinas que a él pertenecen. Los sistemas cristalinos son: cúbico, trigonal, hexagonal, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico.

Los siete sistemas cristalinos describen cada uno de manera separada como puede construirse un enrejado o red tridimensional. Como en toda red, los enrejados cristalinos tienen puntos en las esquinas de la celda unitaria. Estos puntos son seleccionados de tal manera que el medio alrededor de un punto cualquiera del enrejado es idéntico al medio alrededor de cualquier otro punto. Enrejados que tienen un solo punto por celda unitaria son llamados primitivos y de acuerdo a la convención H-M tienen el símbolo  $P$ . Algunas redes pueden tener dos o más puntos en cada celda unitaria. Estos tipos de enrejados llamados no primitivos pueden ser vistos como casos particulares de una red primitiva. Bravais [6] encontró que además de las siete redes primitivas (una por cada sistema cristalino) existen otras siete redes no primitivas. Una red no primitiva con un par de puntos centrados en caras opuestas de la celda unitaria es designada según la convención H-M como  $A$ ,  $B$  ó  $C$  según el par de caras que contienen a los puntos. Si existe un punto de la red localizado en el centro de una celda unitaria, esta red no primitiva se denomina centrada en el cuerpo y su símbolo H-M es  $I$ . Si todas las caras de la celda unitaria contienen en sus centros a puntos de la red a este enrejado se le llama centrado en las caras y su símbolo es  $F$ .

Una red cristalina se construye por traslación repetida de la celda unitaria en el espacio. Esta traslación da origen a dos elementos nuevos de simetría: los planos de deslizamiento y los ejes helicoidales, que resultan de la combinación de la traslación con la reflexión y la rotación, respectivamente.

- Los ejes helicoidales se representan con el número de orden de la rotación con un subíndice añadido que cuantifica el deslizamiento paralelo al eje de rotación. Así, un eje helicoidal del tipo  $6_2$  representa que en cada una de las 6 rotaciones, la traslación
-

---

asociada es de  $2/6$  de la celda unitaria en la dirección del eje de rotación.

- Los planos de deslizamiento ocurren cuando una operación de reflexión es seguida de una operación de traslación paralelamente al plano en una fracción de la celda unitaria. Los planos de deslizamiento se representan de acuerdo a la convención H-M por las letras  $a, b$  ó  $c$  dependiendo de que la traslación asociada a la reflexión sea paralela a los ejes  $a, b$  ó  $c$ , con traslaciones  $a/2, b/2$  ó  $c/2$  asociadas, respectivamente. También es posible un plano de deslizamiento diagonal, representado por  $n$ , con traslaciones de  $(b+c)/2, (c+a)/2$  ó  $(a+b)/2$ . Finalmente, en las redes centradas en las caras o en el cuerpo son posibles planos de deslizamiento con traslaciones diagonales de un cuarto, simbolizándose por  $d$ .

Si añadimos estas dos nuevas operaciones de simetría a las anteriores, cada uno de los 32 grupos puntuales dará origen a 230 nuevos grupos, llamados espaciales. Este nombre indica que en ellos intervienen estos elementos nuevos de simetría que implican traslaciones en el espacio. Cada uno de los grupos espaciales lleva indicado en su símbolo H-M el tipo de red ( $P, I, F$ , etc.) y los elementos mínimos de simetría necesarios para caracterizarlos.

Una completa discusión de los 230 grupos espaciales y su simetría está disponible en las Tablas Internacionales de Cristalografía [1], donde se encuentran clasificados según los grupos puntuales y los sistemas cristalinos. Adicionalmente se puede consultar el llamado servidor cristalográfico de Bilbao (<http://www.cryst.ehu.es/>) el cual es una excelente herramienta de ayuda para el manejo de la simetría en cristalografía.

Entre la información más relevante que se puede obtener de las dos fuentes antes mencionadas están las posiciones de Wyckoff para cada grupo espacial. Estas indican las posiciones de los átomos en un cristal. Las posiciones de Wyckoff están conformadas por un número que indica la multiplicidad, seguida de una letra, la simetría puntual del sitio y finalmente las coordenadas. La multiplicidad señala el número de átomos que son generados por simetría si se coloca un átomo en una determinada posición. La letra de Wickoff es simplemente una etiqueta y no tiene significado físico. Estas letras son asignadas alfabéticamente de abajo hacia arriba. La letra  $a$  corresponde al último lugar de la lista y representa el sitio con la

---

mayor simetría puntual, mientras que las letras b, c, d... son asignadas conforme se acerca a la posición de Wyckoff que encabeza la lista. Este primer sitio corresponde a la posición general con simetría puntual de 1.

Mediante la cristalografía clásica es posible determinar la simetría de un cristal y sus ángulos, pudiéndose clasificar en una de las 32 formas cristalinas y en uno de los 7 sistemas cristalinos. Sin embargo, es imposible distinguir entre una celda unitaria primitiva y otra no primitiva. Para ello es necesario conocer datos a escala molecular obtenibles sólo por difracción de rayos X.

La determinación de la estructura conocida como I fue hecha por McMullan y Jeffrey [35] quienes hicieron una serie de estudios de difracción de rayos X para los hidratos de óxido de etileno, los cuales previamente se habían identificado que pertenecían a los hidratos I. Los datos cristalográficos reportados por McMullan y Jeffrey incluyen las posiciones de Wyckoff para los oxígenos que forman el enrejado y se muestran en la Tabla 4.3.

<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico			
<b>Grupo espacial</b>	$Pm\bar{3}n$			
<b>Dimensión de la celda unitaria</b>	a = 12.03 Å			
<b>Fórmula ideal de la celda unitaria<sup>1</sup></b>	2X · 6Y · 46H <sub>2</sub> O			
<b>Átomo</b>	<b>Wyckoff</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
Oxígeno 1	16i	0.18362	0.18362	0.18362
Oxígeno 2	24k	0.00000	0.30710	0.11819
Oxígeno 3	6c	0.00000	0.50000	0.25000
<sup>1</sup> X y Y se refieren a la cavidad chica y grande, respectivamente.				

Tabla 4.3: Propiedades cristalográficas del hidrato I

En la Tabla 4.4 se muestran las coordenadas de los 46 oxígenos de acuerdo a las Tablas Internacionales de Cristalografía [1], donde los valores de  $x, y$  y  $z$  son aquellos reportados en la Tabla 4.3 para cada uno de los tres tipos de oxígenos. De esta manera se necesita conocer únicamente las coordenadas de un átomo (indicadas en la Tabla 4.3) para describir

Multiplicidad	Letra Wyckoff	Coordenadas	
16	i	$(x, x, x)$ $(-x, x, -x)$ $(x+1/2, x+1/2, -x+1/2)$ $(x+1/2, -x+1/2, x+1/2)$ $(-x, -x, -x)$ $(x, -x, x)$ $(-x+1/2, -x+1/2, x+1/2)$ $(-x+1/2, x+1/2, -x+1/2)$	$(-x, -x, x)$ $(x, -x, -x)$ $(-x+1/2, -x+1/2, -x+1/2)$ $(-x+1/2, x+1/2, x+1/2)$ $(x, x, -x)$ $(-x, x, x)$ $(x+1/2, x+1/2, x+1/2)$ $(x+1/2, -x+1/2, -x+1/2)$
24	k	$(0, y, z)$ $(0, y, -z)$ $(z, 0, y)$ $(-z, 0, y)$ $(y, z, 0)$ $(y, -z, 0)$ $(y+1/2, 1/2, -z+1/2)$ $(y+1/2, 1/2, z+1/2)$ $(1/2, z+1/2, -y+1/2)$ $(1/2, -z+1/2, -y+1/2)$ $(z+1/2, y+1/2, 1/2)$ $(-z+1/2, y+1/2, 1/2)$	$(0, -y, z)$ $(0, -y, -z)$ $(z, 0, -y)$ $(-z, 0, -y)$ $(-y, z, 0)$ $(-y, -z, 0)$ $(-y+1/2, 1/2, -z+1/2)$ $(-y+1/2, 1/2, z+1/2)$ $(1/2, z+1/2, y+1/2)$ $(1/2, -z+1/2, y+1/2)$ $(z+1/2, -y+1/2, 1/2)$ $(-z+1/2, -y+1/2, 1/2)$
6	c	$(1/4, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/4, 0)$ $(0, 1/2, 1/4)$	$(3/4, 0, 1/2)$ $(1/2, 3/4, 0)$ $(0, 1/2, 3/4)$

Tabla 4.4: Posiciones de Wyckoff para el grupo espacial  $Pm3n$

las posiciones de todos los átomos en posiciones equivalentes.

Cabe mencionar que las coordenadas de estas tablas están escaladas de tal manera que la celda unitaria tiene una dimensión con valor de 1 Å y no el valor reportado en la Tabla 4.3 por lo que es necesario multiplicar por 12.03 Å cada coordenada de la Tabla 4.4.

Cada celda unitaria en el hidrato I está construida por 46 moléculas de agua que forman 2 cavidades chicas  $5^{12}$  y 6 cavidades grandes  $5^{12}6^2$ . En la Figura 4.1 se muestran una cavidad chica y una grande así como la celda unitaria para el hidrato I. Estas figuras fueron construidas a partir de los datos de las Tablas 4.3 y 4.4. Los hidrógenos que deben unir a los oxígenos no se muestran para mayor claridad y su localización exacta será obtenida en los siguientes apartados.

La distribución de las cavidades dentro de la celda unitaria es la siguiente: una cavidad chica completa en el centro y la otra dividida en 8 partes, una parte sobre cada uno de los vértices del cubo, y las 6 cavidades grandes se encuentran por mitades sobre cada cara del cubo.

Gases con diámetros efectivos menores a 6 Å tales como el metano, etano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico forman este tipo de estructura. Moléculas con un diámetro efectivo menor a 4.2 Å como el nitrógeno, argón y kriptón son excepciones que forman hidratos con estructura II [46].

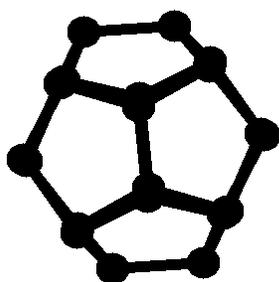
### 4.3. Estructura de la celda unitaria del hidrato II

Las propiedades cristalográficas de la estructura II fueron determinadas por Mak y McMullan [33] para hidratos de tetrahidrofurano y sulfuro de hidrógeno. Las principales propiedades cristalográficas se reportan en la Tabla 4.5. Las posiciones de Wyckoff para los oxígenos del enrejado según las Tablas Internacionales de Cristalografía [1] se muestran en la Tabla 4.6.

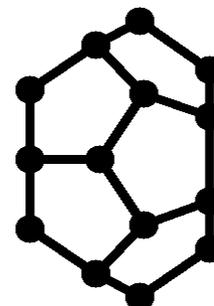
Al igual que en el caso del hidrato I, las coordenadas de las tablas anteriores están escaladas de tal manera que la celda unitaria tiene una dimensión con valor de 1 Å y no el valor reportado en la Tabla 4.5 por lo que es necesario multiplicar por 17.31 Å cada coordenada.

La celda unitaria para el hidrato II consiste de 136 moléculas de agua que forman dieciseis

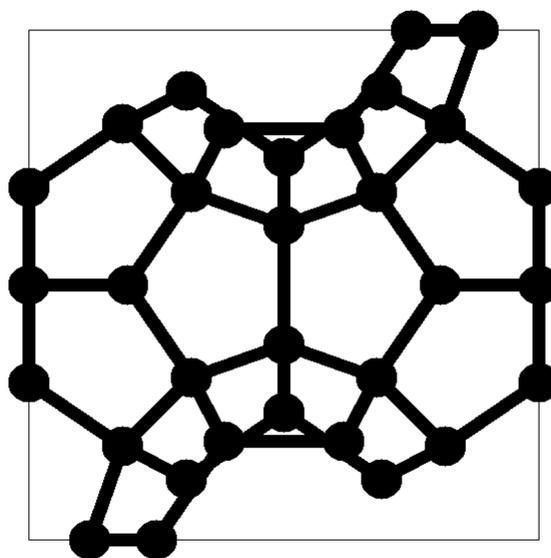
---



(a) Cavity chica  $5^{12}$



(b) Cavity grande  $5^{12}6^4$



(c) Celda unitaria

Figura 4.1: Cavidades y celda unitaria de un hidrato I

cavidades chicas ( $5^{12}$ ) y ocho cavidades grandes ( $5^{12}6^4$ ). Este hidrato se dice que tiene un enrejado de tipo diamante por que los centros de las cavidades grandes, al estar unidos a través de sus caras hexagonales, forman un arreglo en forma de diamante dentro del cubo.

En la Figura 4.2 se muestran los dos tipos de cavidades y una celda unitaria de un hidrato II, contruidos a partir de los datos de las Tablas 4.5 y 4.6.

<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico			
<b>Grupo espacial</b>	$Fd3m$			
<b>Dimensión de la celda unitaria</b>	$a = 17.31 \text{ \AA}$			
<b>Fórmula ideal de la celda unitaria<sup>1</sup></b>	$16X \cdot 8Y \cdot 136H_2O$			
<b>Átomo</b>	<b>Wyckoff</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
Oxígeno 1	8a	0.00000	0.00000	0.00000
Oxígeno 2	32e	-0.09228	-0.09228	-0.09228
Oxígeno 3	96g	-0.05744	-0.05744	-0.24487
<sup>1</sup> X y Y se refieren a la cavidad chica y grande, respectivamente.				

Tabla 4.5: Propiedades cristalográficas del hidrato II

Multiplicidad	Letra	Coordenadas	
	Wyckoff		
8	a	(0, 0, 0)	(3/4, 1/4, 3/4)
		(0, 1/2, 1/2)	(3/4, 3/4, 5/4)
		(1/2, 0, 1/2)	(5/4, 1/4, 5/4)
		(1/2, 1/2, 0)	(5/4, 3/4, 3/4)

Tabla 4.6: Posiciones de Wyckoff para el grupo espacial

$Fd3m$

Multiplicidad	Letra Wyckoff	Coordenadas	
32	e	$(x, x, x)$ $(-x+1/2, x+1/2, -x)$ $(x+3/4, x+1/4, -x+3/4)$ $(x+1/4, -x+3/4, x+3/4)$ $(x, x+1/2, x+1/2)$ $(-x+1/2, x+1, -x+1/2)$ $(x+3/4, x+3/4, -x+5/4)$ $(x+1/4, -x+5/4, x+5/4)$ $(x+1/2, x, x+1/2)$ $(-x+1, x+1/2, -x+1/2)$ $(x+5/4, x+1/4, -x+5/4)$ $(x+3/4, -x+3/4, x+5/4)$ $(x+1/2, x+1/2, x)$ $(-x+1, x+1, -x)$ $(x+5/4, x+3/4, -x+3/4)$ $(x+3/4, -x+5/4, x+3/4)$	$(-x, -x+1/2, x+1/2)$ $(x+1/2, -x, -x+1/2)$ $(-x+1/4, -x+1/4, -x+1/4)$ $(-x+3/4, x+3/4, x+1/4)$ $(-x, -x+1, x+1)$ $(x+1/2, -x+1/2, -x+1)$ $(-x+1/4, -x+3/4, -x+3/4)$ $(-x+3/4, x+5/4, x+3/4)$ $(-x+1/2, -x+1/2, x+1)$ $(x+1, -x, -x+1)$ $(-x+3/4, -x+1/4, -x+3/4)$ $(-x+5/4, x+3/4, x+3/4)$ $(-x+1/2, -x+1, x+1/2)$ $(x+1, -x+1/2, -x+1/2)$ $(-x+3/4, -x+3/4, -x+1/4)$ $(-x+5/4, x+5/4, x+1/4)$
96	g	$(x, x, z)$ $(-x+1/2, x+1/2, -z)$ $(z, x, x)$ $(-z, -x+1/2, x+1/2)$ $(x, z, x)$ $(x+1/2, -z, -x+1/2)$ $(x+3/4, x+1/4, -z+3/4)$ $(x+1/4, -x+3/4, z+3/4)$	$(-x, -x+1/2, z+1/2)$ $(x+1/2, -x, -z+1/2)$ $(z+1/2, -x, -x+1/2)$ $(-z+1/2, x+1/2, -x)$ $(-x+1/2, z+1/2, -x)$ $(-x, -z+1/2, x+1/2)$ $(-x+1/4, -x+1/4, -z+1/4)$ $(-x+3/4, x+3/4, z+1/4)$

Tabla 4.6: Continuación

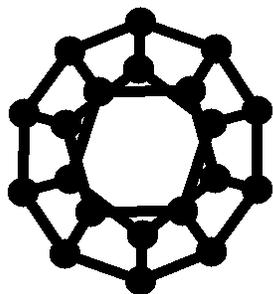
Multiplicidad	Letra Wyckoff	Coordenadas	
96	g	$(x+3/4, z+1/4, -x+3/4)$ $(-x+1/4, -z+1/4, -x+1/4)$ $(z+3/4, x+1/4, -x+3/4)$ $(-z+3/4, x+3/4, x+1/4)$ $(x, x+1/2, z+1/2)$ $(-x+1/2, x+1, -z+1/2)$ $(z, x+1/2, x+1/2)$ $(-z, -x+1, x+1)$ $(x, z+1/2, x+1/2)$ $(x+1/2, -z+1/2, -x+1)$ $(x+3/4, x+3/4, -z+5/4)$ $(x+1/4, -x+5/4, z+5/4)$ $(x+3/4, z+3/4, -x+5/4)$ $(-x+1/4, -z+3/4, -x+3/4)$ $(z+3/4, x+3/4, -x+5/4)$ $(-z+3/4, x+5/4, x+3/4)$ $(x+1/2, x, z+1/2)$ $(-x+1, x+1/2, -z+1/2)$ $(z+1/2, x, x+1/2)$ $(-z+1/2, -x+1/2, x+1)$ $(x+1/2, z, x+1/2)$ $(x+1, -z, -x+1)$ $(x+5/4, x+1/4, -z+5/4)$ $(x+3/4, -x+3/4, z+5/4)$	$(-x+3/4, z+3/4, x+1/4)$ $(x+1/4, -z+3/4, x+3/4)$ $(z+1/4, -x+3/4, x+3/4)$ $(-z+1/4, -x+1/4, -x+1/4)$ $(-x, -x+1, z+1)$ $(x+1/2, -x+1/2, -z+1)$ $(z+1/2, -x+1/2, -x+1)$ $(-z+1/2, x+1, -x+1/2)$ $(-x+1/2, z+1, -x+1/2)$ $(-x, -z+1, x+1)$ $(-x+1/4, -x+3/4, -z+3/4)$ $(-x+3/4, x+5/4, z+3/4)$ $(-x+3/4, z+5/4, x+3/4)$ $(x+1/4, -z+5/4, x+5/4)$ $(z+1/4, -x+5/4, x+5/4)$ $(-z+1/4, -x+3/4, -x+3/4)$ $(-x+1/2, -x+1/2, z+1)$ $(x+1, -x, -z+1)$ $(z+1, -x, -x+1)$ $(-z+1, x+1/2, -x+1/2)$ $(-x+1, z+1/2, -x+1/2)$ $(-x+1/2, -z+1/2, x+1)$ $(-x+3/4, -x+1/4, -z+3/4)$ $(-x+5/4, x+3/4, z+3/4)$

Tabla 4.6: Continuación

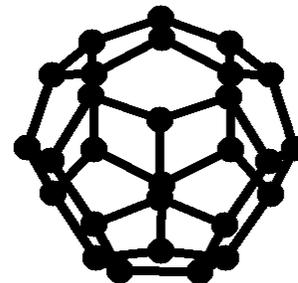
Multiplicidad	Letra Wyckoff	Coordenadas	
96	g	$(x+5/4, z+1/4, -x+5/4)$ $(-x+3/4, -z+1/4, -x+3/4)$ $(z+5/4, x+1/4, -x+5/4)$ $(-z+5/4, x+3/4, x+3/4)$ $(x+1/2, x+1/2, z)$ $(-x+1, x+1, -z)$ $(z+1/2, x+1/2, x)$ $(-z+1/2, -x+1, x+1/2)$ $(x+1/2, z+1/2, x)$ $(x+1, -z+1/2, -x+1/2)$ $(x+5/4, x+3/4, -z+3/4)$ $(x+3/4, -x+5/4, z+3/4)$ $(x+5/4, z+3/4, -x+3/4)$ $(-x+3/4, -z+3/4, -x+1/4)$ $(z+5/4, x+3/4, -x+3/4)$ $(-z+5/4, x+5/4, x+1/4)$	$(-x+5/4, z+3/4, x+3/4)$ $(x+3/4, -z+3/4, x+5/4)$ $(z+3/4, -x+3/4, x+5/4)$ $(-z+3/4, -x+1/4, -x+3/4)$ $(-x+1/2, -x+1, z+1/2)$ $(x+1, -x+1/2, -z+1/2)$ $(z+1, -x+1/2, -x+1/2)$ $(-z+1, x+1, -x)$ $(-x+1, z+1, -x)$ $(-x+1/2, -z+1, x+1/2)$ $(-x+3/4, -x+3/4, -z+1/4)$ $(-x+5/4, x+5/4, z+1/4)$ $(-x+5/4, z+5/4, x+1/4)$ $(x+3/4, -z+5/4, x+3/4)$ $(z+3/4, -x+5/4, x+3/4)$ $(-z+3/4, -x+3/4, -x+1/4)$

Tabla 4.6: Continuación

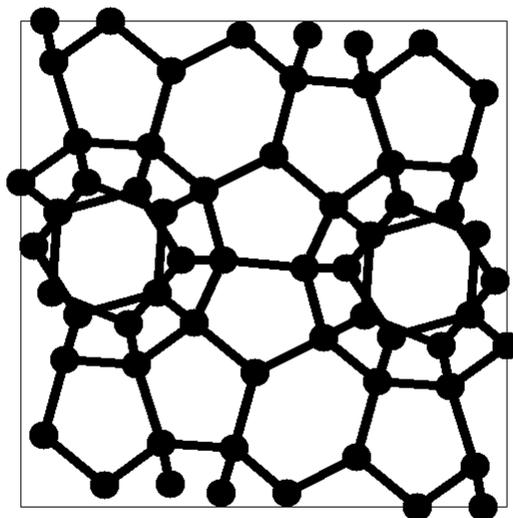
Los hidratos II pueden contener gases con diámetros moleculares de 6 a 7 Å tales como el propano o isobutano. Estas dos especies sólo ajustan dentro de las cavidades grandes; en cambio, el nitrógeno forma hidratos simples con estructura II al ocupar ambas cavidades. El gas natural forma hidratos II porque contiene, en la mayoría de los casos, pequeñas cantidades de propano [46].



(a) Cavity chica  $5^{12}$



(b) Cavity grande  $5^{12}6^4$



(c) Celda unitaria

Figura 4.2: Cavidades y celda unitaria de un hidrato II

---

## 4.4. Construcción de la celda de simulación

Como se mencionó en el capítulo anterior, el esquema general de una simulación de DM incluye tres fases: inicialización, equilibración y producción. La fase de inicialización requiere, entre otras cosas, de las posiciones iniciales de las moléculas en la caja de simulación.

En el caso de los hidratos, las posiciones de sus moléculas están relacionadas con los datos cristalográficos de la celda unitaria. Las Tablas 4.4 y 4.6 de la sección anterior muestran las posiciones de Wyckoff con las cuales es posible obtener la configuración inicial de los enrejados de oxígenos para los hidratos I y II, respectivamente. Posteriormente es necesario localizar las posiciones de los hidrógenos que se asocian a cada oxígeno para formar las moléculas de agua del enrejado. En la siguiente sección se describe la metodología empleada para tal fin.

### 4.4.1. Asignación de protones

Los hidratos tienen una composición de aproximadamente 85 % de moléculas de agua por lo cual tienen muchas propiedades semejantes al hielo hexagonal (Ih). Por esta razón, para la asignación de protones en el enrejado del hidrato se empleó un procedimiento similar al que se usa para simulaciones MC de hielo hexagonal. A continuación se describen algunas características del hielo Ih y posteriormente se describirá un método de asignación de protones para el enrejado del hidrato obtenido a partir de las técnicas que se usan para este fin en el caso de modelos del hielo Ih.

El arreglo de protones en el hielo Ih se basa en satisfacer las reglas del hielo propuestas por Bernal y Fowler [5]. Ellos propusieron un número de arreglos de protones para el hielo Ih; pero en ningún caso encontraron un arreglo periódico el cual tuviera un tamaño repetitivo tan pequeño como la celda unitaria de la estructura formada por los oxígenos. Todas sus estructuras propuestas tenían la celda unitaria mayor, en oposición a la evidencia experimental. Esta aparente contradicción condujo a Bernal y Fowler a concluir que los protones en el hielo Ih no pueden ser arreglados periódicamente, sino que deben estar desordenados. Propusieron entonces, que los protones estuvieran arreglados en los enlaces del enrejado formado por los átomos de oxígeno de acuerdo a dos reglas conocidas como reglas del hielo:

---

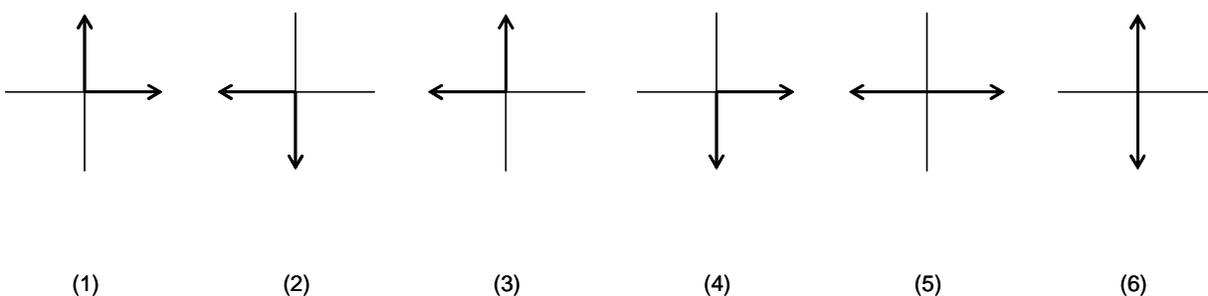


Figura 4.3: Las 6 posibles configuraciones en los vértices del hielo

- Existe precisamente un átomo de hidrógeno en cada enlace de hidrógeno.
- Existen precisamente dos átomos de hidrógeno cerca de cada átomo de oxígeno.

El modelo más simple que obedece las reglas del hielo es el hielo cuadrado. En este modelo de hielo, los oxígenos están arreglados en los vértices de un enrejado cuadrado, el cual es el enrejado más simple que cumple con un número de coordinación de cuatro requerido. En este arreglo cada oxígeno tiene un enlace de hidrógeno con sus vecinos a la izquierda, derecha, arriba y abajo, representados por líneas en el enrejado. Comúnmente una flecha es dibujada en cada enlace de tal manera que la flecha apunta hacia el protón del enlace. La segunda regla del hielo requiere entonces que cada vértice tenga exactamente dos flechas apuntando hacia él y dos flechas apuntando hacia fuera. Esto da origen a exactamente seis tipos de vértices, mostrados en la Figura 4.3, que se pueden aplicar en la construcción de modelos para el hielo.

Newman y Barkema [38] describen varias alternativas para simular modelos de hielo cuadrado usando métodos MC, construidos a partir de los seis vértices de la Figura 4.3. El primer paso para diseñar algoritmos MC es elegir un conjunto de movimientos que llevan de una configuración del modelo del hielo cuadrado a otra. Sin embargo, no se puede simplemente invertir una flecha o cambiar la configuración de flechas alrededor de un vértice en un modelo de hielo debido a que esto podría afectar la configuración de flechas de todos los vértices vecinos lo cual finalmente podría terminar en un estado que viola las reglas del hielo. Precisamente, las alternativas revisadas por Newman y Barkema indican los movimientos necesarios para cambiar de una configuración a otra sin violar las reglas del hielo. Estos procedimientos permiten obtener la asignación de protones en diferentes configuraciones de hielo

---

y servirán de base para desarrollar un método que permita asignar los protones al enrejado de los hidratos.

Entre las metodologías indicadas por Newman y Barkema, la alternativa propuesta por Rahman y Stillinger [42] es la que se usa en este trabajo para asignar los protones del enrejado del hidrato porque es la que mejor se ajusta en el caso de enrejados relativamente grandes debido al tamaño de los circuitos generados. El método comienza con una correcta configuración inicial del modelo, como se muestra en la Figura 4.4. Entonces, para obtener una nueva configuración del hielo se crea un defecto iónico o violación de la segunda regla del hielo, para ello se selecciona al azar un vértice del enrejado, llamado  $S_o$  en la Figura 4.4, y se elige aleatoriamente una de las dos flechas que salen de este vértice para cambiarle su sentido (también podría haberse elegido una flecha que entra al vértice). El vértice  $S_o$  tiene ahora una sola flecha que sale en lugar de dos y el vértice con la flecha invertida (de color gris) tiene ahora tres flechas hacia afuera. Entonces se invierte el sentido de flechas adicionales tal que el defecto iónico viaje alrededor del enrejado aleatoriamente. El procedimiento continúa solamente hasta que el defecto itinerante encuentre cualquier vértice  $S_m$ , el cual haya sido recorrido antes en su camino por el enrejado. Finalmente, desde el vértice  $S_m$  se reinvierten las flechas alteradas hasta alcanzar  $S_o$  otra vez. El resultado neto es que se invierten todas las flechas a lo largo del camino del vértice  $S_o$  al vértice  $S_m$  dos veces, lo cual significa que son las mismas antes y después del movimiento, y todas las flechas en el circuito que parte de  $S_m$  y termina en  $S_m$  son invertidas una sola vez. El proceso completo se muestra en la Figura 4.4. Al final se obtiene una configuración con una asignación de protones diferente a la inicial, pero que igualmente satisface las reglas del hielo.

Rahman y Stillinger [42] mueven las flechas del enrejado de oxígenos partiendo de una configuración inicial conocida, la cual satisface las reglas del hielo. Sin embargo en nuestro caso precisamente lo que se requiere es asignar una configuración inicial de los protones en el enrejado de oxígenos. A continuación se propone una adaptación del método descrito anteriormente, el cual servirá para el caso de los hidratos tanto del tipo I como II:

- Primeramente se calcularon las distancias existentes entre cada par de oxígenos que conforman el enrejado de una celda unitaria de hidrato.
-

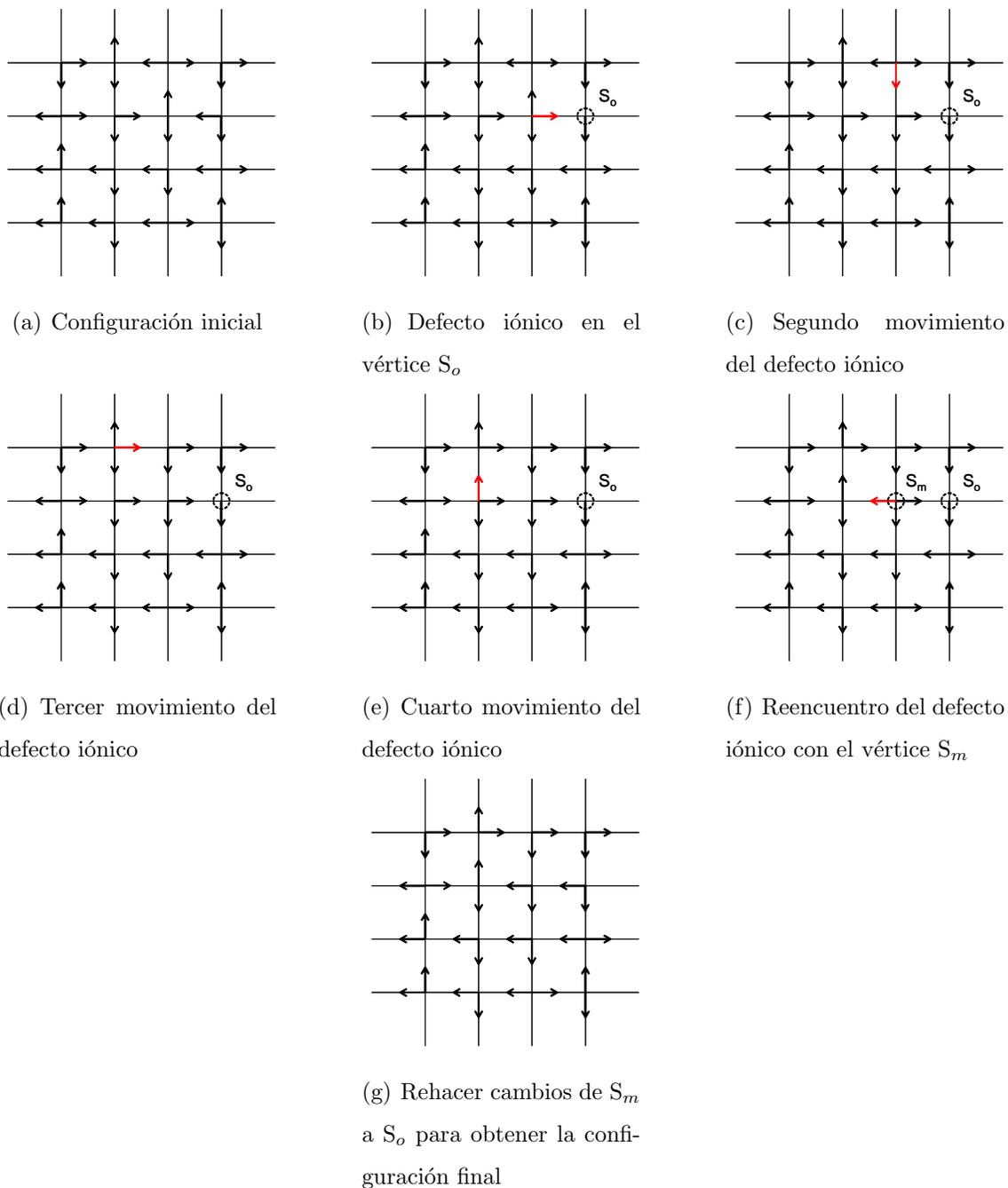


Figura 4.4: Técnica de Rahman y Stillinger [42] para la asignación de protones

- 
- De acuerdo a estas distancias se asignaron los cuatro oxígenos vecinos que tiene cada vértice del enrejado.
  - Se seleccionó un oxígeno aleatoriamente  $O_0$  y se le asignó un protón, es decir, una flecha la cual apunta hacia uno de sus oxígenos vecinos.
  - Se continúa asignando protones o colocando flechas hasta que se completa un circuito entre los oxígenos. Si durante el circuito se pasa por algún oxígeno anteriormente revisado, el circuito se cierra en este oxígeno y se reinvierten las flechas o se deshace la asignación de protones desde este punto hasta el oxígeno inicial  $O_0$ .
  - Se continúan haciendo circuitos hasta que cada oxígeno en la celda unitaria tiene dos protones asignados sin violar alguna de las reglas del hielo.

De esta manera es posible asignar los protones al enrejado de oxígenos para los dos tipos de hidrato.

#### 4.4.2. Adecuación del enrejado del hidrato al modelo SPC

Una vez conocidas las coordenadas de los oxígenos y la asignación de protones es necesario ajustar las coordenadas de los centros de masa, oxígenos e hidrógenos de acuerdo al modelo SPC para cada molécula de agua. El procedimiento es el siguiente:

- Con las coordenadas de cada uno de los oxígenos (O) y de los oxígenos hacia los cuales están dirigidos los protones ( $O_{H_1}$  y  $O_{H_2}$ ) se calcula el ángulo que estos forman ( $\angle O_{H_1}OO_{H_2}$ ) para cada molécula de agua.
  - Conociendo que el modelo SPC requiere que el ángulo  $\angle HOH$  sea de  $109.5^\circ$  es necesario calcular entonces, unas nuevas coordenadas hipotéticas  $O'_{H_1}$  y  $O'_{H_2}$  (ver Figura 4.5), tal que el ángulo  $\angle O'_{H_1}OO'_{H_2}$  sea de  $109.5^\circ$ . Para ello se utiliza la ecuación de la distancia entre dos puntos repetidamente así como la ecuación del plano que pasa por los puntos O,  $O_{H_1}$  y  $O_{H_2}$  para obtener dos sistemas de ecuaciones lineales que al resolverlos dan como resultado las coordenadas de  $O'_{H_1}$  y  $O'_{H_2}$ .
-

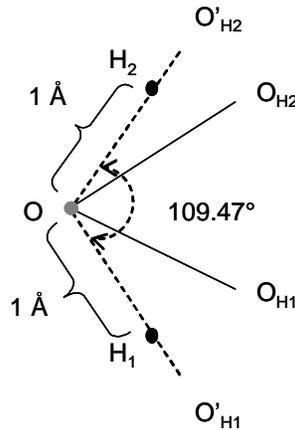


Figura 4.5: Ajuste de coordenadas al modelo SPC

- Ahora es posible calcular las coordenadas exactas de los hidrógenos, si el modelo SPC requiere que la longitud del enlace oxígeno-hidrógeno sea de 1 Å.
- Finalmente, conocidas las coordenadas de todos los sitios  $a$  ( $r_{ax}, r_{ay}, r_{az}$ ) se calculan las coordenadas del centro de masa para cada molécula de agua, usando las masas de cada sitio  $a$  a través de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 r_{x_{CM}} &= \frac{\sum_a m_a r_{ax}}{\sum_a m_a} \\
 r_{y_{CM}} &= \frac{\sum_a m_a r_{ay}}{\sum_a m_a} \\
 r_{z_{CM}} &= \frac{\sum_a m_a r_{az}}{\sum_a m_a}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Con estas coordenadas es posible identificar las posiciones iniciales de los centros de masa de las moléculas de agua en una celda unitaria. Sin embargo, es necesario no sólo conocer los centros de masa sino también los cuaterniones de cada molécula para poder resolver el conjunto de ecuaciones de movimiento para un cuerpo rígido, descritas en el capítulo

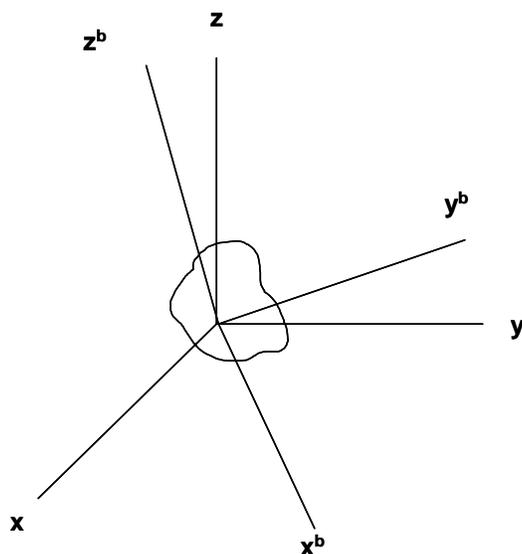


Figura 4.6: Relación de ejes coordenados en el espacio y los fijos en el cuerpo rígido

anterior. Los cuaterniones en su definición tienen implicados a los ángulos de Euler por lo cual será necesario conocer a estos primero.

Los ángulos de Euler especifican la orientación de los ejes fijos en el cuerpo ( $x^b, y^b, z^b$  de la Figura 4.6) relativa al sistema coordenado  $x, y, z$  en el espacio.

En este caso la transformación de un sistema cartesiano a otro cuando ambos tienen un origen común se lleva a cabo por medio de tres sucesivas rotaciones implementadas en una secuencia específica [17]. Los ángulos de Euler son entonces definidos como los tres ángulos de rotación sucesivos. La secuencia comienza rotando el sistema inicial de ejes  $x, y, z$  en un ángulo  $\phi$  en el sentido contrario a las manecillas del reloj alrededor del eje  $z$ . Los ejes resultantes se llaman  $\xi\eta\zeta$ . En la segunda etapa estos ejes intermedios son rotados alrededor del eje  $\xi$  en sentido contrario a las manecillas del reloj por un ángulo  $\theta$  para producir otros ejes intermedios, los ejes  $\xi'\eta'\zeta'$ . Finalmente estos ejes son rotados contrarreloj por un ángulo  $\psi$  alrededor del eje  $\xi'$  para producir el sistema de ejes deseado  $x^b, y^b, z^b$ . Los ángulos de Euler  $\phi, \theta$  y  $\psi$  especifican completamente la orientación del sistema  $x^b, y^b, z^b$  en relación con el sistema  $x, y, z$  y una vez conocidos es posible calcular los cuaterniones. El procedimiento que se siguió para conocer los cuaterniones que relacionan ambos sistemas coordenados es el

siguiente:

- Las coordenadas  $r_{ax}, r_{ay}, r_{az}$  de cualquiera de los sitios de las moléculas de agua son trasladadas de tal manera que el centro de masa de la molécula coincida con el origen  $(0,0,0)$ . Esto se hace porque la molécula de agua en el sistema coordenado fijo en el cuerpo (ver Figura 3.2) tiene su centro de masa en este origen.
- Se plantea un sistema de ecuaciones con 9 incógnitas, el cual representa las tres rotaciones antes mencionadas. La primera rotación aplicada a las coordenadas  $r_{ax}, r_{ay}, r_{az}$  origina unas nuevas coordenadas  $r'_{ax}, r'_{ay}, r'_{az}$ :

$$\begin{pmatrix} r'_{ax} \\ r'_{ay} \\ r'_{az} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_{ax} \\ r_{ay} \\ r_{az} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Las cuales son sometidas a una rotación a contrarreloj por un ángulo  $\theta$  que producirá unas nuevas coordenadas  $r''_{ax}, r''_{ay}, r''_{az}$ :

$$\begin{pmatrix} r''_{ax} \\ r''_{ay} \\ r''_{az} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r'_{ax} \\ r'_{ay} \\ r'_{az} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Finalmente las coordenadas  $r^b_{ax}, r^b_{ay}, r^b_{az}$  de la Figura 3.2 son obtenidas mediante una última rotación efectuada sobre las coordenadas  $r''_{ax}, r''_{ay}, r''_{az}$ :

$$\begin{pmatrix} r^b_{ax} \\ r^b_{ay} \\ r^b_{az} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r''_{ax} \\ r''_{ay} \\ r''_{az} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

El sistema de 9 ecuaciones contiene 9 incógnitas:  $r'_{ax}, r'_{ay}, r'_{az}, r''_{ax}, r''_{ay}, r''_{az}, \phi, \theta, \psi$ . De esta manera al resolverlo es posible conocer los ángulos de Euler.

- Por último, los cuaterniones son calculados utilizando la Ecuación 3.8 y los ángulos de Euler.

Es así como se tienen las coordenadas de los centros de masa y los cuaterniones de cada molécula de agua que conforman a una celda unitaria de hidrato. Estos dos tipos de coordenadas, junto con los correspondientes para los huéspedes, son los datos de entrada necesarios en una simulación de dinámica molecular.

### 4.4.3. Huéspedes

Las posiciones iniciales de los huéspedes están localizadas en el centro de las cavidades de acuerdo a Sloan [46]. En las Tablas 4.7 y 4.8 se muestran las posiciones de Wyckoff obtenidas de las Tablas Internacionales de Cristalografía para una celda unitaria de hidrato I y II, respectivamente.

Los centros de masa de cada molécula huésped se localizan con las coordenadas de las Tablas 4.7 y 4.8 en los respectivos hidratos. De la misma forma como sucedió en el caso de las coordenadas de los oxígenos es necesario multiplicar las coordenadas de estas tablas por 12.03 y 17.31 Å, respectivamente.

Finalmente para definir completamente un cuerpo rígido es necesario establecer sus cuaterniones que indican su orientación. Estos cuaterniones en los dos tipos de hidrato son números aleatorios, es decir, los huéspedes tienen orientaciones aleatorias al inicio de cada simulación.

Cavidad	Multiplicidad	Letra Wyckoff	Coordenadas	
$5^{12}$	2	a	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)
$5^{12}6^2$	6	d	(1/4, 0, 1/2)	(3/4, 0, 1/2)
			(1/2, 1/4, 0)	(1/2, 3/4, 0)
			(0, 1/2, 1/4)	(0, 1/2, 3/4)

Tabla 4.7: Posiciones de Wyckoff para los centros de las cavidades del hidrato I

Cavidad	Multiplicidad	Letra Wyckoff	Coordenadas	
$5^{12}$	16	c	(1/8, 1/8, 1/8)	(7/8, 3/8, 5/8)
			(3/8, 5/8, 7/8)	(5/8, 7/8, 3/8)
			(1/8, 5/8, 5/8)	(7/8, 7/8, 9/8)
			(3/8, 9/8, 11/8)	(5/8, 11/8, 7/8)
			(5/8, 1/8, 5/8)	(11/8, 3/8, 9/8)
			(7/8, 5/8, 11/8)	(9/8, 7/8, 7/8)
			(5/8, 5/8, 1/8)	(11/8, 7/8, 5/8)
			(7/8, 9/8, 7/8)	(9/8, 11/8, 3/8)
$5^{12}6^4$	8	b	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 3/4, 1/4)
			(1/2, 1, 1)	(1/4, 5/4, 3/4)
			(1, 1/2, 1)	(3/4, 3/4, 3/4)
			(1, 1, 1/2)	(3/4, 5/4, 1/4)

Tabla 4.8: Posiciones de Wyckoff para los centros de las cavidades del hidrato II

#### 4.4.4. Reproducción de la red cristalina

En las secciones anteriores se especificaron los procedimientos que se siguieron para obtener el estado inicial de una celda unitaria de hidrato. No obstante, realizar simulaciones de dinámica molecular con una sola celda unitaria implica errores al tratarse de una caja de simulación muy pequeña. Por esta razón se decidió construir una red cristalina de dimensiones mayores.

Una red cristalina puede reproducirse apilando en tres dimensiones sus celdas unitarias. Este procedimiento se siguió en el presente trabajo al utilizarse un arreglo de 2x2x2 celdas unitarias (ver Figura 4.7). A la celda unitaria obtenida en las secciones anteriores se le construyeron otras 7 adicionales a su alrededor y después se desplazó el centro del arreglo de 2x2x2 celdas al origen del sistema coordenado  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ .

Este arreglo representa un compromiso entre el costo computacional y la habilidad de la caja de simulación para permitir deformaciones en el enrejado del hidrato. Diversos autores

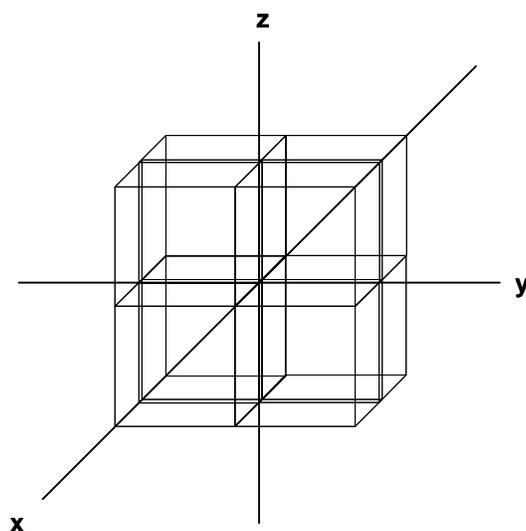


Figura 4.7: Reproducción de la red cristalina

han usado este tipo de arreglo por las mismas razones [57, 24, 9].

La caja de simulación contiene entonces en total 368 moléculas de agua para el hidrato I y 1088 moléculas de agua para el hidrato II. El número de moléculas de huésped en las cavidades varía, dependiendo del grado de ocupación que se indique en la simulación como se verá en los siguientes capítulos.

---

# Capítulo 5

## Determinación de las masas del termostato y barostato

En este capítulo se explican los criterios aplicados para determinar las masas del termostato y barostato, necesarias para realizar las simulaciones de dinámica molecular NVT y NPT de los siguientes capítulos.

Para efectuar simulaciones NVT es necesario conocer previamente la masa del termostato, la cual regulará las fluctuaciones de la temperatura y permitirá que esta oscile alrededor de un valor constante. Mientras que en el caso de las simulaciones NPT es necesario conocer además la masa del barostato, la cual tiene como función primordial controlar las oscilaciones del volumen de la celda de simulación para de esta manera mantener la presión constante.

Como se mencionó en el Capítulo 3, las ecuaciones de movimiento que rigen una simulación NVT de acuerdo al esquema Nosé son las siguientes:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \frac{\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{r}}_i \quad (5.1)$$

$$\ddot{s} = \frac{\dot{s}^2}{s} + \frac{s}{M_s} \left[ \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - gk_B T + \sum_i \boldsymbol{\omega}_i^b \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_i^b \right] \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned}
 \dot{\omega}_{ix}^b &= \frac{\tau_{ix}^b}{I_{ixx}} + \left( \frac{I_{iyy} - I_{izz}}{I_{ixx}} \right) \omega_{iy}^b \omega_{iz}^b - \frac{\dot{s}}{s} \omega_{ix}^b \\
 \dot{\omega}_{iy}^b &= \frac{\tau_{iy}^b}{I_{iyy}} + \left( \frac{I_{izz} - I_{ixx}}{I_{iyy}} \right) \omega_{iz}^b \omega_{ix}^b - \frac{\dot{s}}{s} \omega_{iy}^b \\
 \dot{\omega}_{iz}^b &= \frac{\tau_{iz}^b}{I_{izz}} + \left( \frac{I_{ixx} - I_{iyy}}{I_{izz}} \right) \omega_{ix}^b \omega_{iy}^b - \frac{\dot{s}}{s} \omega_{iz}^b
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

En el caso de una simulación NPT, las ecuaciones de movimiento rotacional (5.3) son complementadas con las siguientes ecuaciones:

$$\ddot{\mathbf{r}}'_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i V^{1/3}} - \left( \frac{\dot{s}}{s} + \frac{2\dot{V}}{3V} \right) \dot{\mathbf{r}}'_i \tag{5.4}$$

$$\ddot{s} = \frac{\dot{s}^2}{s} + \frac{s}{M_s} \left[ \sum_i m_i V^{2/3} \dot{\mathbf{r}}_i'^2 - gk_B T + \sum_i \boldsymbol{\omega}_i^b \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}_i^b \right] \tag{5.5}$$

$$\ddot{V} = \frac{\dot{V}\dot{s}}{s} + \frac{s^2}{3VM_v} \left[ \sum_i m_i V^{2/3} \dot{\mathbf{r}}_i'^2 + V^{1/3} \sum_i \sum_{j>i} \dot{\mathbf{r}}'_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} - 3PV \right] \tag{5.6}$$

En estas ecuaciones  $M_s$  y  $M_v$  son las masas del termostato y barostato, respectivamente. Los valores numéricos de ambos parámetros no se han reportado previamente en la literatura para el caso de simulaciones moleculares con hidratos, por esta razón fue necesario obtenerlos como se menciona en las siguientes secciones.

## 5.1. Termostatos

El propósito de un termostato es procurar un acoplamiento entre el sistema y el baño de calor, además de proveer la transferencia de energía entre ambas partes. El más eficiente acoplamiento estará asegurado cuando la frecuencia del termostato coincida con las frecuencias naturales del sistema [28]. La gran irregularidad que se muestra en la Figura 5.1 indica un gran acoplamiento entre los modos traslacional y rotacional contribuyendo así a la ergodicidad del sistema. En la Figura 5.2 la caocidad del movimiento, prerrequisito de la ergocidad, es claramente violada. De esta forma, la optimización de la masa del termostato requiere que

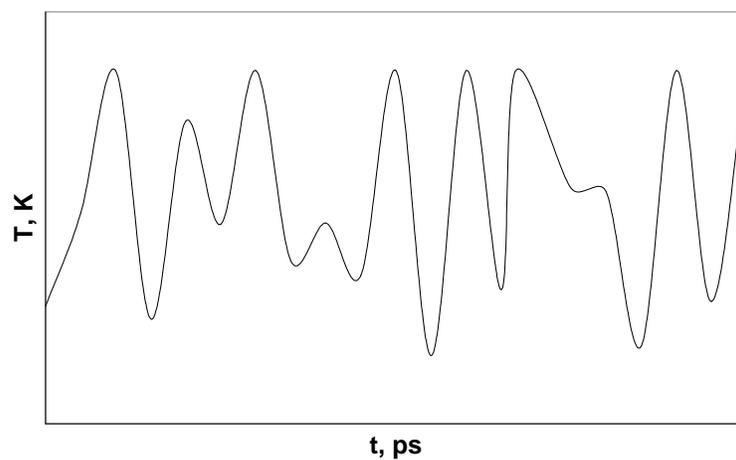


Figura 5.1: Variación de la temperatura cuando existe un eficiente acoplamiento entre el baño de calor y el sistema

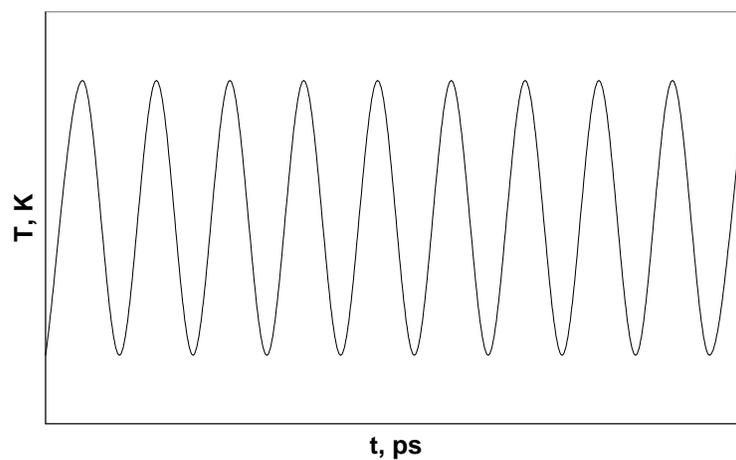


Figura 5.2: Variación de la temperatura cuando no existe un acoplamiento entre el baño de calor y el sistema

al analizar el comportamiento de la temperatura este tenga una forma similar al de la Figura 5.1.

La elección de la masa del termostato  $M_s$  es arbitraria pero es crítica para el éxito de una simulación. Se requiere además que las fluctuaciones de la temperatura sean reguladas por  $M_s$  permitiendo un adecuado muestreo que conduzca a la convergencia de la temperatura.

En este capítulo, para optimizar el valor de  $M_s$  se buscó lograr un eficiente acoplamiento del baño de calor y el sistema, lo cual permitió alcanzar la convergencia en la temperatura. Otro criterio que se estableció adicionalmente fue que durante el transcurso de la simulación se siguiera conservando la configuración del hidrato. Esto último se efectuó a través del cálculo de ciertas propiedades para las moléculas del enrejado como son las funciones de distribución radial, funciones de autocorrelación de la velocidad y el desplazamiento cuadrado medio atómico.

Pekka y Lennart [40] usaron una  $M_s$  idéntica para varias simulaciones de agua líquida a una misma temperatura, pero que eran diferentes en el número de moléculas. Lo anterior es posible porque la masa del termostato es un parámetro específico. Debido a que hasta el momento sólo se tienen datos experimentales P-T de hidratos I para el metano y el dióxido de carbono y a que  $M_s$  es independiente de la masa del sistema se decidió entonces, utilizar la estructura I para determinar  $M_s$ . Este valor de  $M_s$  para la estructura I se usó posteriormente en simulaciones de la estructura II.

Los datos experimentales existentes para la estructura I permitieron confirmar si los resultados obtenidos de las simulaciones se encuentran dentro de la región de hidratos en un diagrama de fases. La presión calculada, en el caso de las simulaciones NVT, puede ser comparada con las presiones experimentales de estos diagramas de fases. De esta manera, entre los termostatos que logren estabilizar al sistema y mantener la estructura del hidrato, se puede elegir a uno que produzca una presión que se encuentre dentro de la región del diagrama de fases donde existe la fase hidrato. La masa del termostato que cumpla con estos tres criterios será considerada como la  $M_s$  óptima de la estructura I que se usará posteriormente para las simulaciones con la estructura II.

Un diagrama de fases para el hidrato de metano I, construido a partir de los datos experi-

---

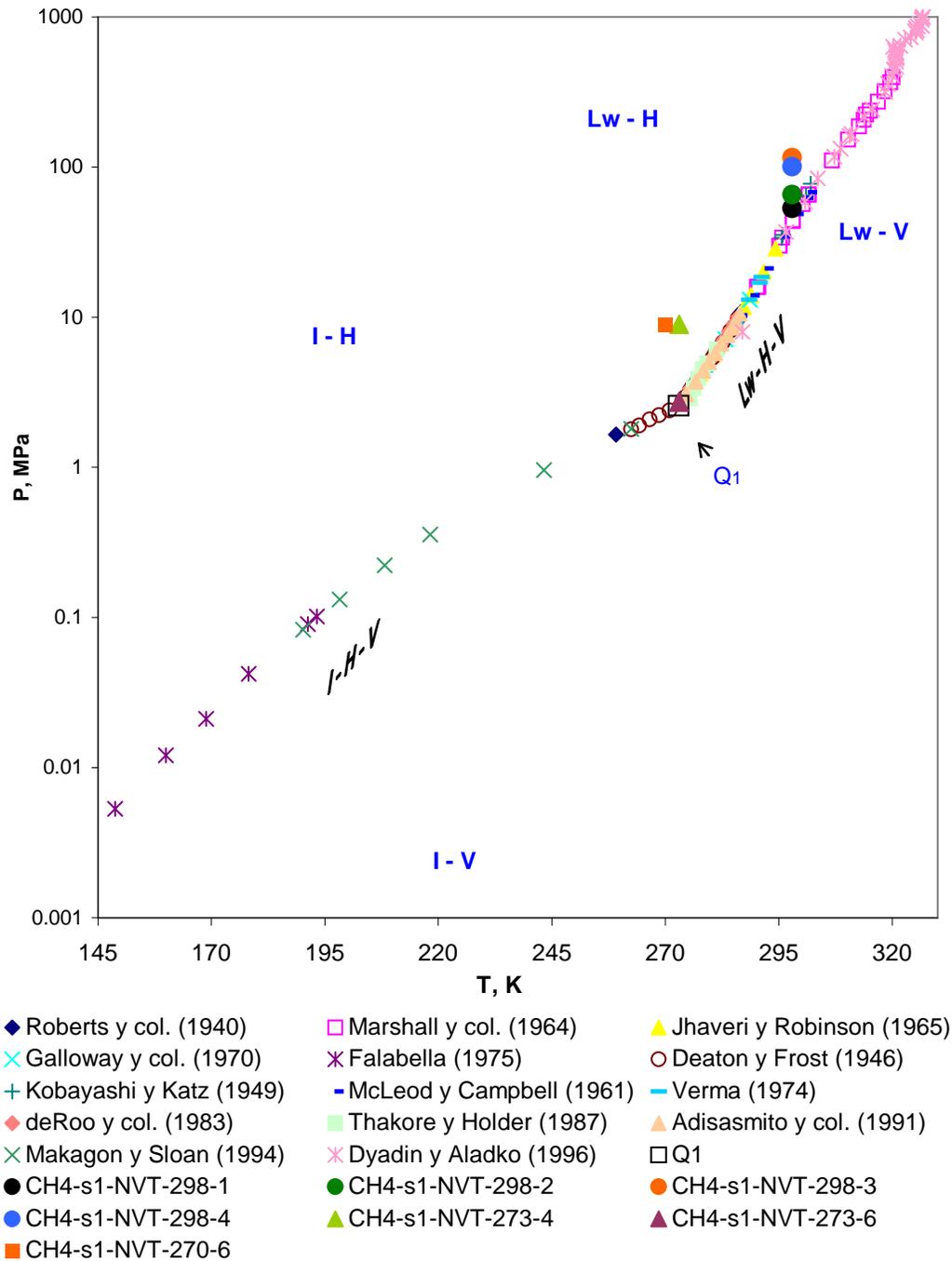


Figura 5.3: Datos experimentales para hidratos de CH<sub>4</sub> I [46]

mentales reportados por Sloan [46], se muestra en la Figura 5.3. En este diagrama se usan los símbolos I,  $L_w$ , H y V para representar hielo, agua líquida, hidrato y vapor, respectivamente. El punto cuádruple  $Q_1$  es donde coexisten las cuatro fases y este ha sido determinado experimentalmente a 272.9 K y 2.563 MPa. Debido a la regla de fases de Gibbs, un sistema de dos componentes como agua + metano es representado en un diagrama P-T como un área (para dos fases), una línea (tres fases), o un punto (cuatro fases). Para obtener líneas casi rectas en el diagrama de la Figura 5.3 se usó una escala logarítmica para la presión. Las presiones y temperaturas de las líneas  $L_w$ -H-V y I-H-V marcan los límites de la formación de hidrato. A la derecha de ambas líneas el hidrato no se puede formar y se tienen las áreas I-V y  $L_w$ -V, mientras que a la izquierda se tiene formación de hidrato en las áreas I-H y  $L_w$ -H.

En la Figura 5.4 se muestra un diagrama P-T semilogarítmico con los datos experimentales de hidratos de dióxido de carbono I reportados por Sloan [46]. Además de las dos líneas  $L_w$ -H-V e I-H-V que se presentaron en el diagrama P-T para los hidratos de metano, este sistema presenta una línea trifásica  $L_w$ -H- $L_{CO_2}$  muy incompresible en la parte superior del diagrama, donde  $L_{CO_2}$  representa al dióxido de carbono condensado. La intersección de las líneas  $L_w$ -H-V y  $L_w$ -H- $L_{CO_2}$  da origen al punto cuádruple  $Q_2$  donde coexisten las fases  $L_w$ , H, V y  $L_{CO_2}$ . En el caso del diagrama P-T de la Figura 5.3, el metano tiene una temperatura crítica tan baja que previene la intersección de la línea de presión de vapor con la línea  $L_w$ -H-V para producir el punto cuadruple superior  $Q_2$ . En la Figura 5.4 la región de hidratos está limitada por la línea I-H-V a condiciones por debajo de  $Q_1$ , la línea  $L_w$ -H-V entre  $Q_1$  y  $Q_2$  y la línea  $L_w$ -H- $L_{CO_2}$  a condiciones por encima de  $Q_2$ . Los hidratos se forman a temperaturas y presiones a la izquierda de la región encerrada por estas tres líneas, mientras que a la derecha no existen hidratos. Las áreas a la izquierda de estas líneas de tres fases representan a las regiones de dos fases  $L_w$ -H, H-V, H- $L_{CO_2}$  e I-H.

## 5.2. Barostatos

La función del barostato es regular las fluctuaciones del volumen de la celda de simulación, de tal manera que se mantenga la presión en un valor cercano al especificado en una simulación

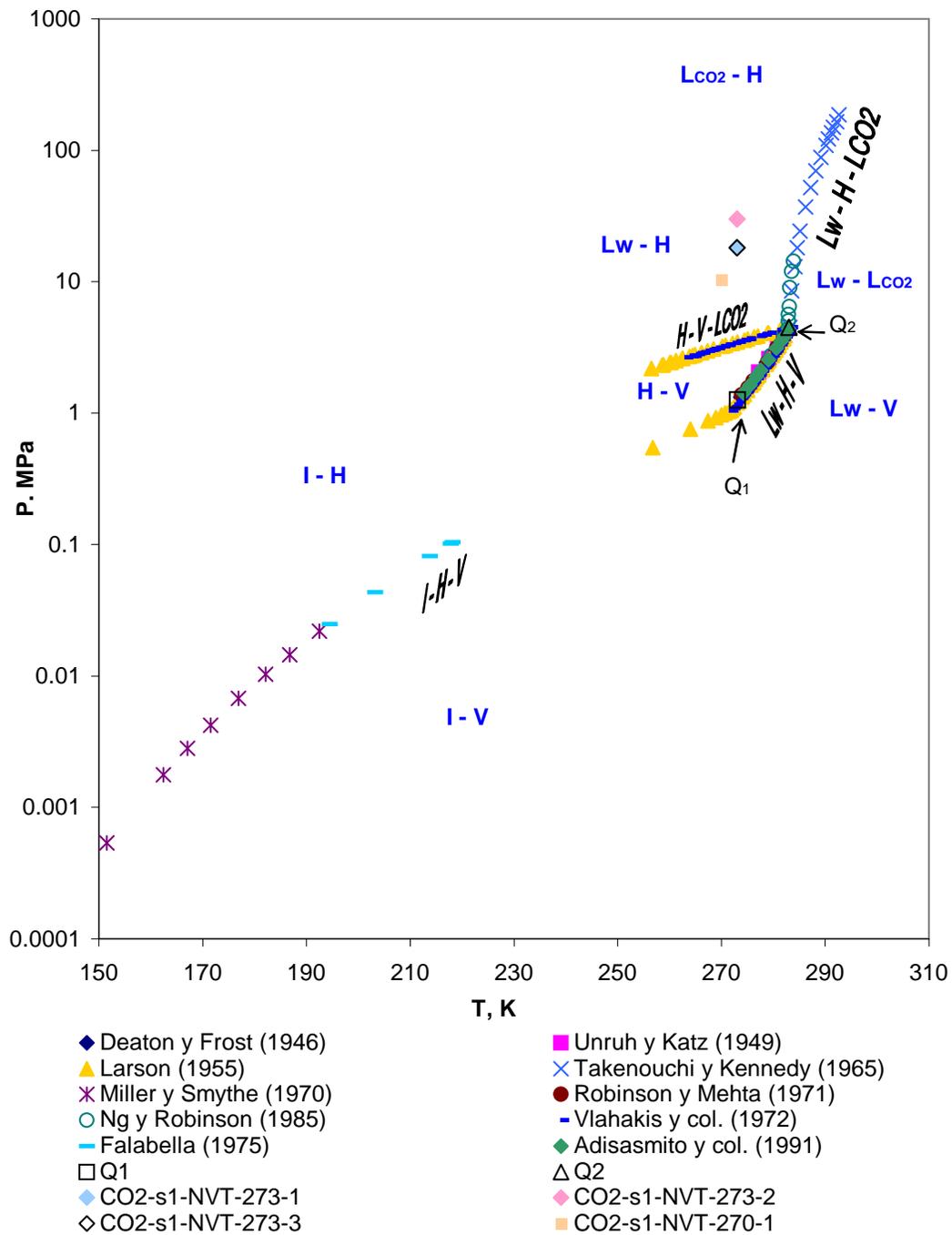


Figura 5.4: Datos experimentales para hidratos de CO<sub>2</sub> I [46]

---

NPT. Por tal motivo, el principal criterio que se debe seguir en la elección del valor de  $M_v$  es que se asegure la equilibración del sistema de manera rápida y sin grandes fluctuaciones físicamente imposibles en el volumen. Además,  $M_v$  debe producir un número suficiente de oscilaciones en el volumen durante la simulación, de tal forma que se alcance la convergencia en la densidad.

De acuerdo a Andersen [3], la masa del barostato  $M_v$  a diferencia de la masa del termostato, si depende del número de moléculas por lo que debe ser diferente para una simulación de estructura I que para una simulación de estructura II. Por esta razón carece de sentido determinar el valor exacto de  $M_v$  para la estructura I y luego utilizar este valor en las simulaciones de la estructura II.

Los hidratos de metano y dióxido de carbono I han sido estudiados anteriormente usando simulaciones de DM por autores como Chialvo y col. [9]. En su trabajo ellos realizaron simulaciones NPT a 270 K y 5 MPa con diferentes tipos de potenciales intermoleculares para el enrejado y el huésped. Entre los potenciales analizados se encuentran los descritos en el Capítulo 3. Los resultados que obtuvieron fueron las energías potenciales totales ( $U$ ) así como las energías potenciales debido a las interacciones agua-agua ( $U_{ww}$ ), huésped-huésped ( $U_{gg}$ ) y agua-huésped ( $U_{wg}$ ), la presión ( $P$ ) y las funciones de distribución radial del enrejado.

Chialvo y col. [9] en su trabajo no reportan los valores utilizados para las masas del termostato y barostato. Por lo cual resulta interesante aplicar los criterios que se establecieron en este trabajo para determinar las masas de termostato y barostato y comparar los resultados obtenidos con los valores reportados por Chialvo y col. [9]. De esta manera se podría verificar la validez de los criterios propuestos así como encontrar una relación entre  $M_v$  y la masa del hidrato I, para posteriormente estimar el valor de  $M_v$  en función de la masa del hidrato II.

### 5.3. Detalles computacionales

A continuación se mencionan los detalles de las simulaciones NVT y NPT que se realizaron para tales fines en las siguientes secciones:

- La celda de simulación consiste de un arreglo de 2x2x2 celdas unitarias que en total
-

---

dan 8 celdas unitarias de hidrato I con todas sus cavidades ocupadas, es decir, son 368 moléculas de agua y 64 moléculas huésped. La construcción tanto de una celda unitaria como de este arreglo se describe en el Capítulo 4.

- Las ecuaciones de movimiento, descritas en el Capítulo 3, son integradas usando el método predictor-corrector de Gear de 5o. orden para el movimiento traslacional y de 4o. orden para el movimiento rotacional. Los pasos de este método así como sus beneficios también son explicados en el Capítulo 3.
  - Los potenciales intermoleculares del enrejado y los huéspedes son los indicados en el Capítulo 3.
  - Los tiempos implicados en las simulaciones son: el paso de integración es de 1.0 fs; el tiempo total de la simulación es de 1000 ps, con un período de 200 ps de equilibración y para el cálculo de las propiedades termodinámicas y estructurales se realiza un muestreo cada 20 ps. Se decidieron usar estos tiempos con el fin de permitir bastante tiempo para equilibrar al sistema y recolectar suficiente cantidad de muestras que permitan calcular los promedios sin comprometer demasiado espacio de almacenamiento para los archivos de resultados.
  - Con el fin de imitar un cristal infinito y así evitar efectos de superficie se usaron condiciones frontera periódicas en las tres direcciones. Además se implementó la convención de la mínima imagen.
  - Las interacciones electrostáticas de largo alcance son calculadas usando el método *reaction field* descrito en el Capítulo 3.
  - Con el fin de disminuir el número de cálculos y ahorrar tiempo, las interacciones no electrostáticas de largo alcance son truncadas a una distancia  $r_c = 3\sigma_{OO}$ , usando correcciones para la presión y la energía de acuerdo a las ecuaciones indicadas en el Capítulo 3.
-

- Adicionalmente se calcularon dos propiedades dinámicas: las funciones de autocorrelación de la velocidad y el desplazamiento cuadrado medio para las moléculas del enrejado. El procedimiento de cálculo se explicó en el Capítulo 3, en donde se mencionó que es necesario almacenar en un archivo ciertos datos, para su posterior análisis, como son las velocidades del centro de masa y las coordenadas de los oxígenos de las moléculas de agua. Estos datos son almacenadas durante la etapa de producción cada 40 pasos de integración, dando un total de 20,000 conjuntos de datos almacenados. Cada 4 conjuntos de datos se elige un origen, mientras que para calcular las correlaciones se consideran 200 conjuntos de datos, incluyendo a su respectivo origen. Estos parámetros fueron elegidos después de un análisis en el que se buscó satisfacer dos objetivos: almacenar la suficiente cantidad de información que permita el cálculo de las VACF y MSD sin pérdida de información y al mismo tiempo evitar que los archivos generados sean excesivamente grandes.

## 5.4. Hidratos simples de metano I a 270 K y 5 MPa

Las propiedades termodinámicas obtenidas de las diferentes simulaciones que se hicieron para la optimización de  $M_s$  se muestran en la Tabla 5.1. Los valores de  $M_s$  se eligieron arbitrariamente. Las ecuaciones de movimiento que se resuelven corresponden a la formulación de Nosé, indicada en el Capítulo 3, para simulaciones NVT.

De la Tabla 5.1 se observa que aún cuando las energías potenciales totales  $U$  de las primeras seis simulaciones no muestran gran variación entre ellas, estas si muestran diferencia con respecto a la energía  $U$  obtenida en la última simulación. Este aumento de la energía potencial total coincidió con la desaparición del hidrato. Las energías  $U_{ww}$  y  $U_{wu}$  también se incrementaron en la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-7, que es donde el hidrato desaparece, con respecto a las otras simulaciones. En el caso de la energía  $U_{uu}$  esta sufre una disminución ante la destrucción del hidrato, lo cual se debe a que los huéspedes se salen de las cavidades ante la destrucción de éstas y por lo tanto se alejan unos de otros, disminuyendo así el valor de dicha energía. Además en la Tabla 5.1 se observa que la presión también se incrementa

Simulación	$M_s^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$P^d$
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-1	8.0	-42.6 ± 0.02	-47.2 ± 0.02	-0.13 ± 0.0002	-2.6 ± 0.007	-18.8 ± 4.1
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-2	9.0	-42.4 ± 0.09	-47.1 ± 0.10	-0.13 ± 0.0003	-2.5 ± 0.010	-14.8 ± 5.4
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-3	10.0	-42.1 ± 0.26	-46.8 ± 0.27	-0.14 ± 0.0002	-2.5 ± 0.030	20.5 ± 10.4
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-4	10.1	-41.6 ± 0.32	-46.3 ± 0.34	-0.16 ± 0.0065	-2.4 ± 0.043	63.3 ± 14.0
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-5	10.8	-41.6 ± 0.38	-46.3 ± 0.41	-0.15 ± 0.0047	-2.4 ± 0.052	58.0 ± 11.4
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-6	11.2	-42.2 ± 0.09	-46.9 ± 0.10	-0.14 ± 0.0012	-2.5 ± 0.012	8.9 ± 6.9
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-270-7	12.0	-37.3 ± 0.08	-42.0 ± 0.11	-0.41 ± 0.0409	-1.3 ± 0.096	265.0 ± 10.4

<sup>a</sup>kJ·ps<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>MPa.

Tabla 5.1: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH<sub>4</sub> I a 270 K

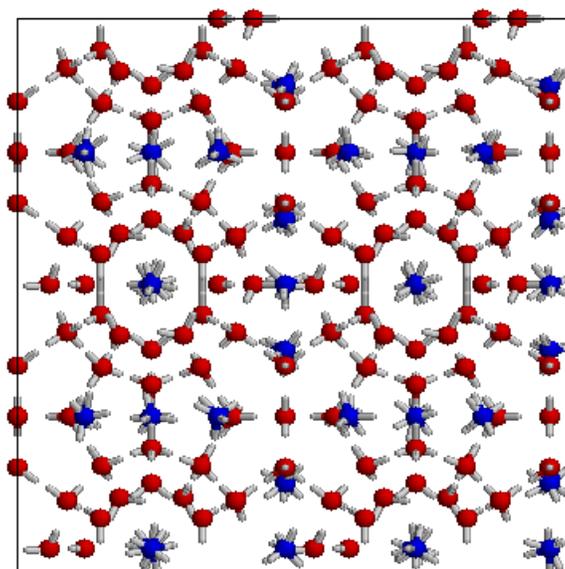
considerablemente cuando la estructura ordenada del hidrato desaparece.

Las desviaciones estándar para las diferentes propiedades indican que las masas del termostato en las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-1 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-6 son las que producen una mejor equilibración del sistema; sin embargo, la primera de estas dos simulaciones produce una presión negativa.

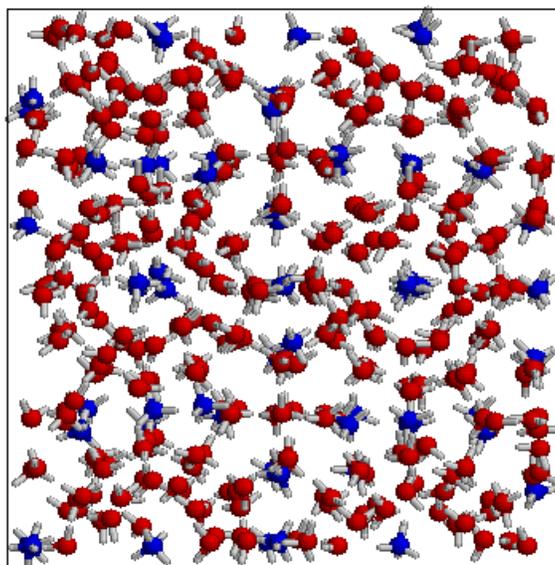
En la Figura 5.3 es posible observar que la presión producida por la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-6 se encuentra dentro de la región que presenta formación de hidratos.

Las Figuras 5.5 y 5.6 pueden ser útiles para examinar como las moléculas que conforman al hidrato se mueven durante el transcurso de la simulación. En estas figuras se muestran las 8 celdas unitarias al inicio de la simulación con todas sus cavidades ocupadas por una molécula huésped. De la misma manera se muestran en dichas figuras el hidrato al final de las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-6 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-7, respectivamente. Los oxígenos de las moléculas de agua están representados por esferas de color rojo, mientras que las moléculas de metano tienen el carbono de forma esférica y color azul. Los hidrógenos para ambas moléculas son cilindros de color gris.

En la Figura 5.6 se observa que la estructura del hidrato no se conserva y las moléculas de metano se encuentran distribuidas aleatoriamente en la caja de simulación. A excepción

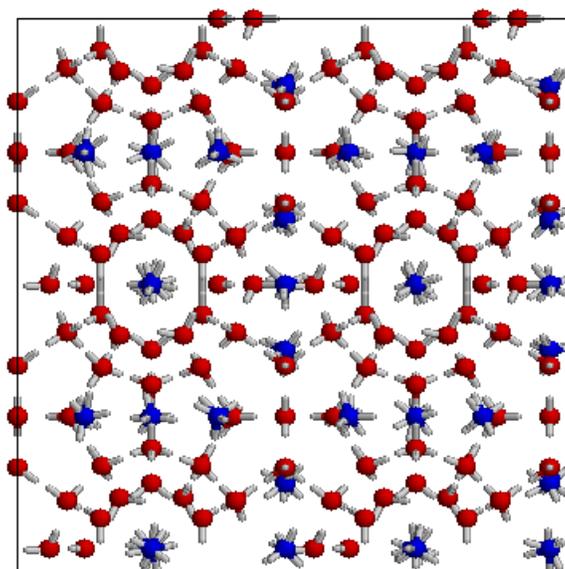


(a) Inicio de la simulación

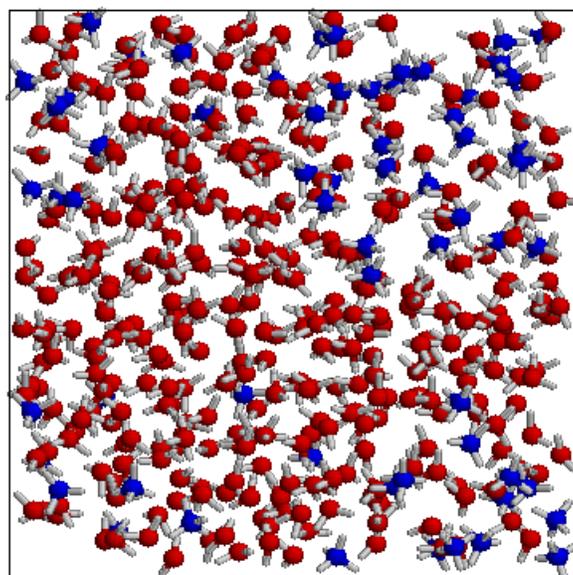


(b) Final de la simulación

Figura 5.5: Configuraciones de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K para la simulación  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-270-6



(a) Inicio de la simulación



(b) Final de la simulación

Figura 5.6: Configuraciones de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K para la simulación  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-270-7

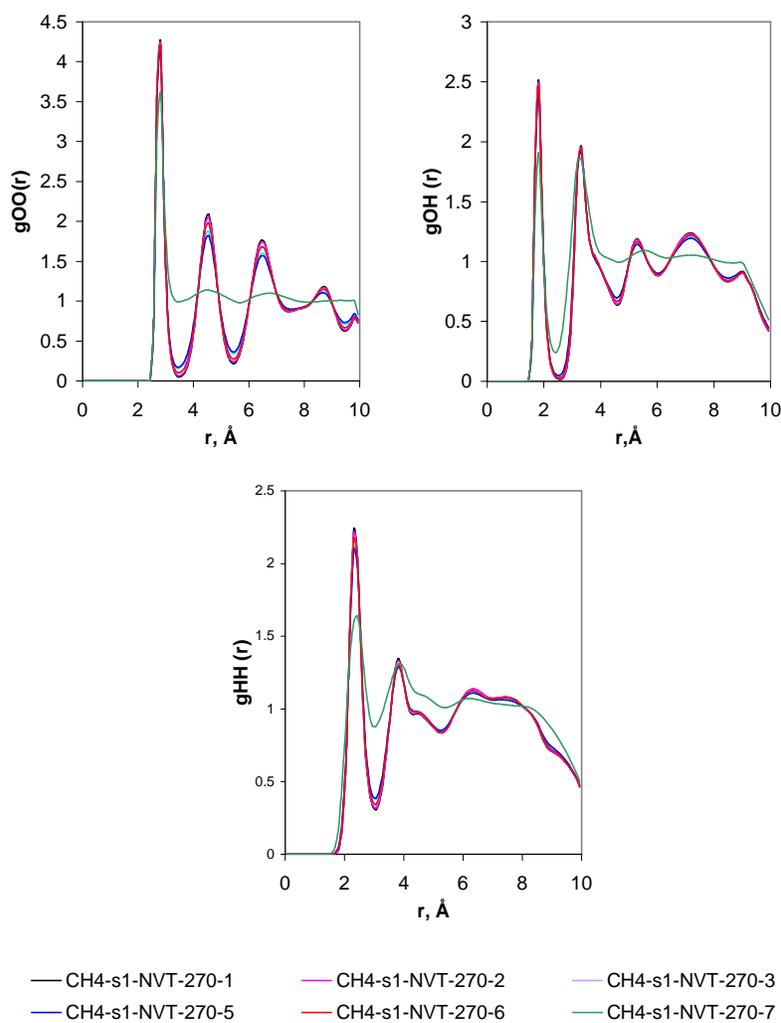


Figura 5.7:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K

de la simulación  $\text{CH}_4\text{-s1-NVT-270-7}$ , las otras simulaciones de la Tabla 5.1 sí conservaron la estructura del hidrato hasta el final de la simulación, como en el caso de la Figura 5.5.

La microestructura del hidrato es descrita principalmente a través de las RDF para las moléculas de agua del enrejado:  $g_{OO}$ ,  $g_{OH}$  y  $g_{HH}$ , donde O y H representan los sitios del oxígeno e hidrógeno del enrejado, respectivamente.

La Figura 5.7 muestra las RDF de las moléculas del enrejado para las simulaciones indicadas en la Tabla 5.1.

Las diferencias que se observaron en las energías de las simulaciones de la Tabla 5.1 se ven

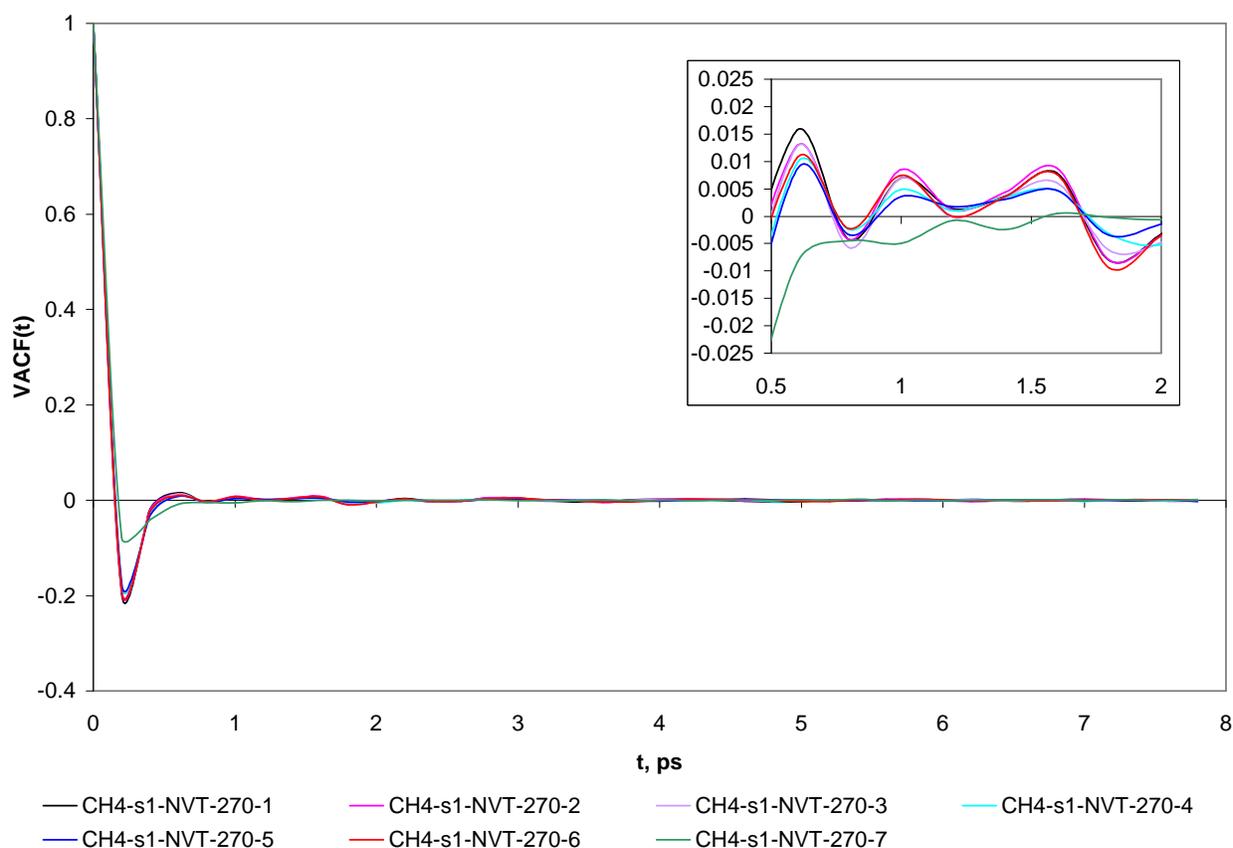


Figura 5.8: VACF del enrejado de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K para simulaciones NVT

reflejadas en las diferentes alturas del primer pico de las RDF. Picos más altos indican una interacción más fuerte entre el par de sitios comparada con la que existe en las simulaciones con picos de menor altura.

Para los diferentes valores del termostato, en donde se mantiene el hidrato, se observan las RDF con formas muy similares a las que se esperaría para un sólido, es decir, varios picos que llegan a tocar la escala horizontal entre ellos. En cambio, para la simulación  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-270-7 sus RDF se asemejan más a las de un líquido. Lo anterior indica que la masa del termostato de esta simulación no resultó ser la más adecuada.

Las VACF para las simulaciones de la Tabla 5.1 se muestran en la Figura 5.8. Se observa que en el caso de la simulación  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-270-7, la VACF presenta un mínimo y luego fluctuaciones no muy severas hasta decaer a cero. Este comportamiento de la VACF indica

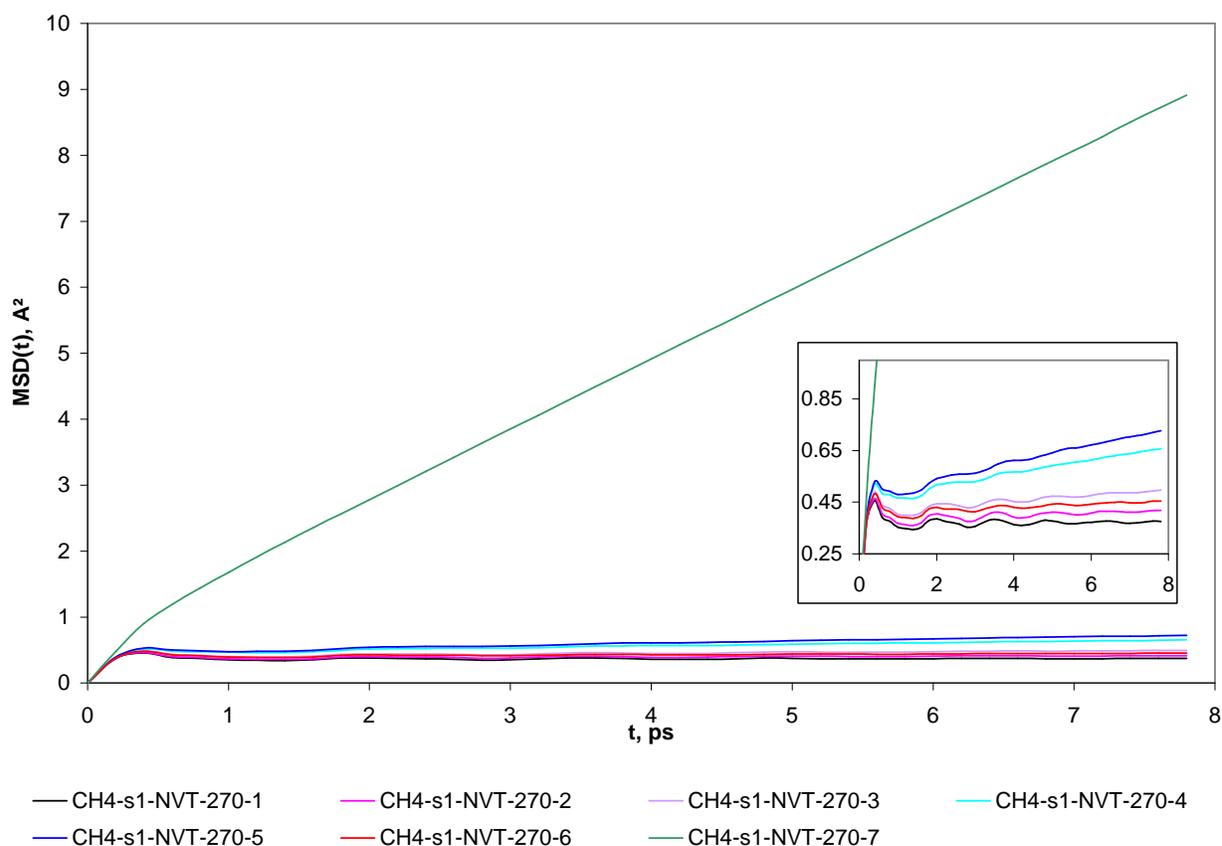


Figura 5.9: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K para simulaciones NVT

que la masa del termostato no permite una adecuada equilibración del sistema ocasionando la destrucción del enrejado. En el caso de las otras simulaciones, donde el termostato si logra equilibrar al sistema y mantener la estructura del hidrato, las VACF se asemejan más a las de un sólido al presentar un mínimo más pronunciado y oscilaciones más fuertes antes de decaer a cero.

La Figura 5.9 muestra las MSD de los átomos de oxígeno del enrejado para las simulaciones de la Tabla 5.1. En esta figura se observa que la MSD de la simulación  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-270-7 se incrementa linealmente con el tiempo, como en el caso de un líquido. Para las otras simulaciones las MSD se asemejan en su comportamiento al esperado para un sólido, lo cual refleja en estos casos el éxito del termostato.

Para las simulaciones que mantienen la estructura del hidrato, en el recuadro de la Figura

Simulación	$M_v^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$\rho^d$
Chialvo y col. [9]	—	$-43.1 \pm 0.02$	$-46.3 \pm 0.01$	$-0.13 \pm 0.0010$	$-3.0 \pm 0.010$	$0.934 \pm 0.0010$
CH <sub>4</sub> -s1-NPT-270-1	101	—	—	—	—	—
CH <sub>4</sub> -s1-NPT-270-2	606	$-42.8 \pm 0.02$	$-47.4 \pm 0.03$	$-0.13 \pm 0.0003$	$-2.6 \pm 0.007$	$0.917 \pm 0.0008$
CH <sub>4</sub> -s1-NPT-270-3	1213	$-42.6 \pm 0.04$	$-47.2 \pm 0.05$	$-0.13 \pm 0.0002$	$-2.6 \pm 0.007$	$0.914 \pm 0.0008$
$^a$ uma/Å <sup>4</sup> . $^b$ kJ/mol mezcla. $^c$ kJ/mol agua. $^d$ gr/cm <sup>3</sup> .						

Tabla 5.2: Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH<sub>4</sub> I a 270 K y 5 MPa

5.9, se observa como aparece un *plateau* indicando que las oscilaciones de las MSD fluctúan alrededor de un valor medio. Aún cuando en las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-4 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-5 se observa un ligero crecimiento de sus MSD, este no es comparable con el observado en la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NVT-270-7.

En base a los criterios de optimización mencionados al inicio de esta sección, así como los resultados de la Tabla 5.1 y de las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9 se puede concluir que para los hidratos de metano I la masa del termostato óptima a 270 K es de 11.2 kJ·ps<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>.

Con este valor de  $M_s$  se prosiguió a optimizar la masa del barostato  $M_v$ . Se probaron varios valores para  $M_v$ , elegidos arbitrariamente, y se observó su efecto en las fluctuaciones del volumen de la celda. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2. En este caso, se reporta la densidad y no el volumen de la celda de simulación. Los resultados obtenidos se comparan con los reportados por Chialvo y col. [9] para simulaciones NPT.

En la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-1 no se logró terminar la simulación por lo cual no se presentan los promedios de sus propiedades termofísicas en la Tabla 5.2. En esta simulación sucede que el volumen de la celda llega a tomar valores muy grandes ocasionando que algunas variables del programa de cómputo tengan valores de cero, lo cual en determinado momento, origina indeterminaciones y a su vez la interrupción de la simulación.

En la Tabla 5.2 se observa que los valores de las propiedades termofísicas de las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-2 y CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-3 no muestran gran diferencia entre ellos y en ambos casos se logra la convergencia en la densidad.

---

El valor óptimo de la masa del barostato a 270 K y 5 MPa es de 606 amu/Å<sup>4</sup> al ser esta simulación la que presenta menores desviaciones estándar en sus propiedades termodinámicas, de acuerdo a lo reportado en la Tabla 5.2.

Las RDF, VACF y MSD para las moléculas del enrejado correspondientes a las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-2 y CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-3 se muestran en las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12, respectivamente. El comportamiento de las propiedades tanto estructurales como dinámicas revela que para ambas simulaciones el enrejado del hidrato se conserva ordenado durante toda la simulación.

Las pequeñas discrepancias que se observan entre los valores de las propiedades termofísicas reportadas por Chialvo y col. [9] y los obtenidos en la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-2 se debe principalmente a diferencias en los valores de las masas de termostato y barostato, en el generador de números aleatorios, así como la precisión numérica empleada en los cálculos. No obstante, al aplicar los criterios propuestos al inicio del capítulo tanto para la optimización del termostato como del barostato fue posible reproducir satisfactoriamente los resultados de Chialvo y col. [9]. Adicionalmente se observó que las masas del barostato en las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-2 y CH<sub>4</sub>-s1-NPT-270-3 representa entre un 7.9% y un 15.8% de la masa total del hidrato I, lo cual en el siguiente capítulo servirá para las simulaciones de hidratos II.

## 5.5. Hidratos simples de dióxido de carbono I a 270 K y 5 MPa

En el caso de las simulaciones NVT y NPT de los hidratos de dióxido de carbono se usaron los mismos detalles listados en la sección anterior para los hidratos de metano. Los criterios aplicados para la optimización de las masas del termostato y barostato son los mencionados al inicio de este capítulo. El potencial intermolecular del dióxido de carbono fue descrito anteriormente en el Capítulo 3.

De la misma manera que para los hidratos de metano, se comenzó con la optimización de la

---

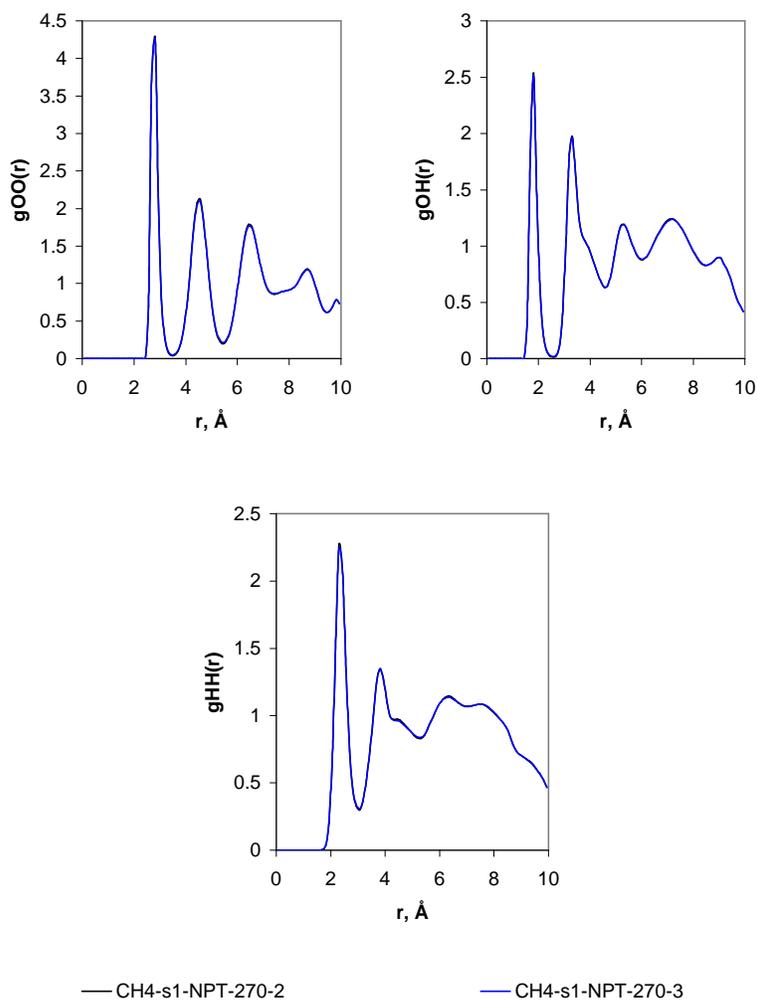


Figura 5.10:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NPT de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K y 5 MPa

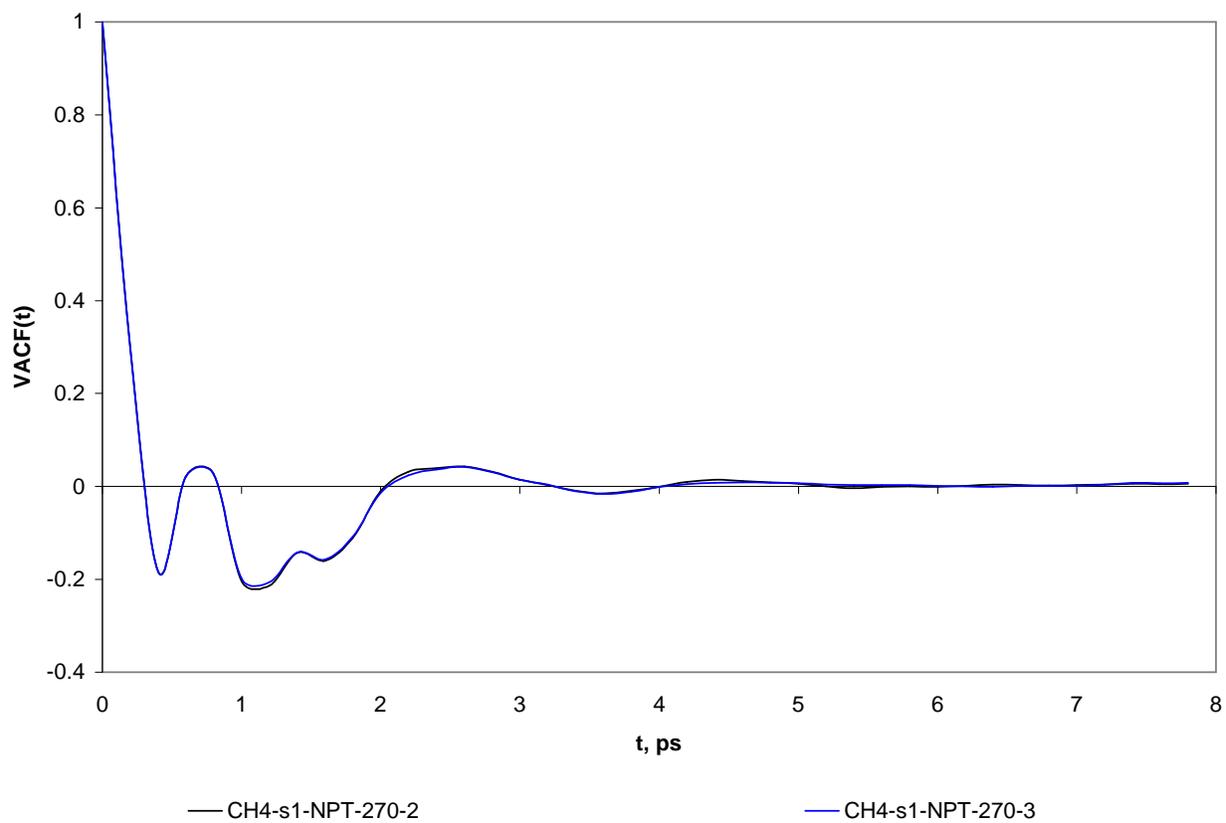


Figura 5.11: VACF del enrejado de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT

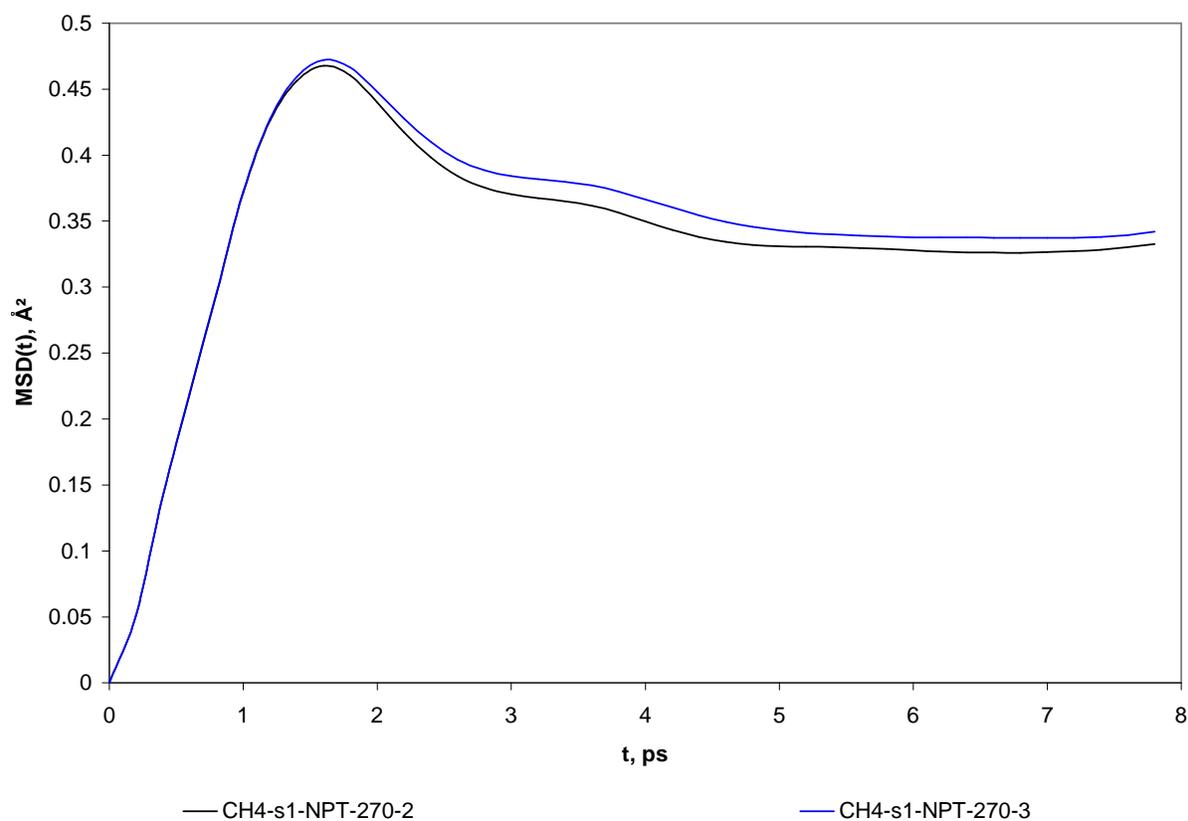


Figura 5.12: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT

masa del termostato. En la Tabla 5.3 se indican los resultados obtenidos para la optimización de  $M_s$  con hidratos de dióxido de carbono I a 270 K.

Se observa que en las dos últimas simulaciones de la Tabla 5.3 la energía  $U$  y la presión sufren un incremento con respecto a los valores de las otras simulaciones. Al igual que en el caso de los hidratos de metano, esto coincidió con la desaparición de la estructura del hidrato.

El efecto de  $M_s$  sobre la equilibración del sistema se observa en los valores de las desviaciones estándar para las diferentes propiedades termofísicas de la Tabla 5.3. La simulación CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-1 es la que logra una mejor equilibración del sistema al presentar las menores desviaciones estándar en sus propiedades termofísicas.

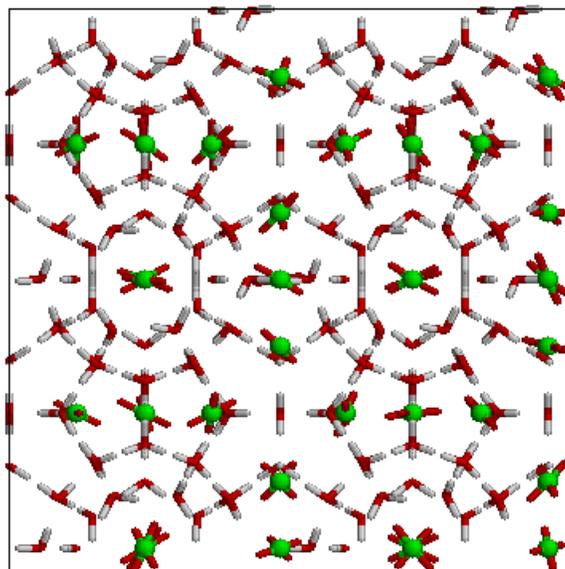
Al situar la presión resultante de la simulación CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-1 en la Figura 5.4 se observa que esta cae dentro de la región con formación de hidratos, es decir a la izquierda de la línea de tres fases I-H-V.

Simulación	$M_s^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$P^d$
CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-1	0.5	-43.0 ± 0.01	-47.0 ± 0.02	-0.21 ± 0.0003	-3.2 ± 0.007	10.3 ± 2.8
CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-2	0.8	-43.0 ± 0.02	-47.1 ± 0.03	-0.21 ± 0.0003	-3.2 ± 0.007	9.3 ± 2.9
CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-3	1.0	-42.9 ± 0.11	-47.0 ± 0.14	-0.21 ± 0.0009	-3.2 ± 0.013	1.2 ± 11.1
CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-4	2.0	-43.0 ± 0.05	-47.1 ± 0.06	-0.21 ± 0.0006	-3.2 ± 0.008	-10.5 ± 4.4
CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-5	3.0	-42.7 ± 0.31	-46.7 ± 0.36	-0.22 ± 0.0086	-3.2 ± 0.019	23.9 ± 7.5
CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-6	4.0	-38.1 ± 0.06	-42.0 ± 0.10	-0.99 ± 0.1144	-1.6 ± 0.190	208.8 ± 10.7
CO <sub>2</sub> -s1-NVT-270-7	8.0	-38.1 ± 0.08	-42.1 ± 0.09	-1.05 ± 0.0963	-1.5 ± 0.162	215.5 ± 11.6

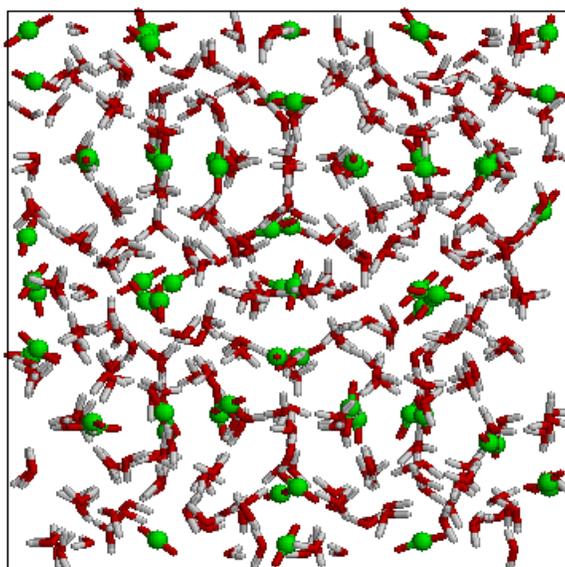
<sup>a</sup>kJ·ps<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>MPa.

Tabla 5.3: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CO<sub>2</sub> I a 270 K

En las Figuras 5.13 y 5.14 se muestran las diferentes configuraciones de hidratos de dióxido de carbono I al inicio y al final de las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-1 y CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-7, respectivamente. Los átomos de oxígeno tanto para las moléculas de agua como para las de dióxido de carbono están representados por cilindros de color rojo, mientras que los hidrógenos de las moléculas de agua son cilindros de color gris. Los átomos de carbono del

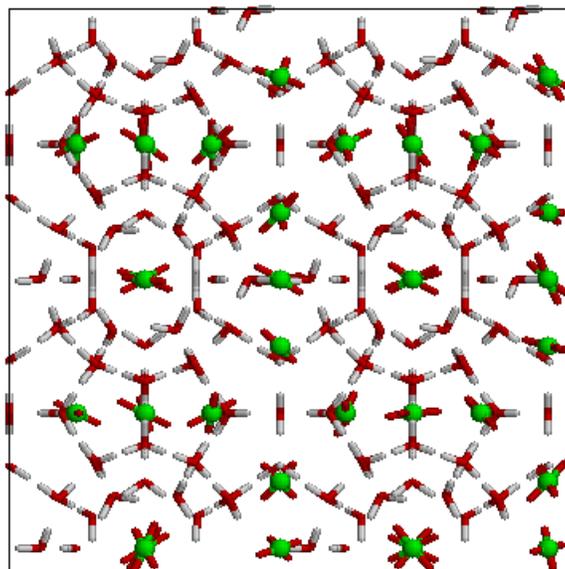


(a) Inicio de la simulación

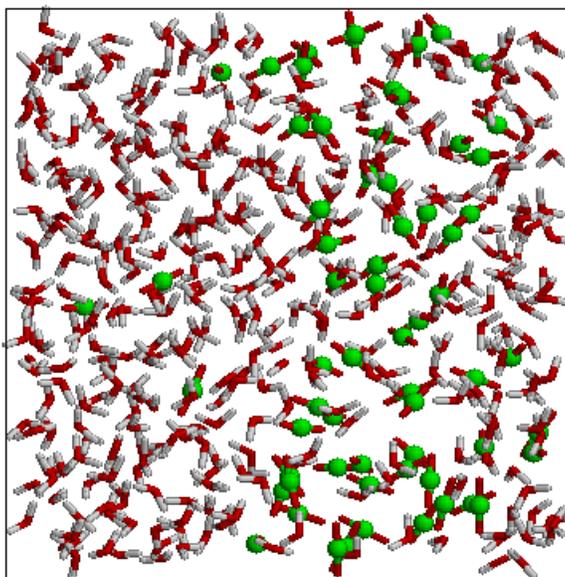


(b) Final de la simulación

Figura 5.13: Configuraciones de hidratos de  $\text{CO}_2$  I a 270 K para la simulación  $\text{CO}_2$ -s1-NVT-270-1



(a) Inicio de la simulación



(b) Final de la simulación

Figura 5.14: Configuraciones de hidratos de  $\text{CO}_2$  I a 270 K para la simulación  $\text{CO}_2$ -s1-NVT-270-7

dióxido de carbono son esferas de color verde.

En la Figura 5.13 se observa que el hidrato conservó su estructura durante el transcurso de la simulación; en comparación con la Figura 5.14 en donde se aprecia que el enrejado del hidrato desaparece y las moléculas de dióxido de carbono escaparon de las cavidades que las contenían y se encuentran la mayoría de ellas en un lado de la caja de simulación.

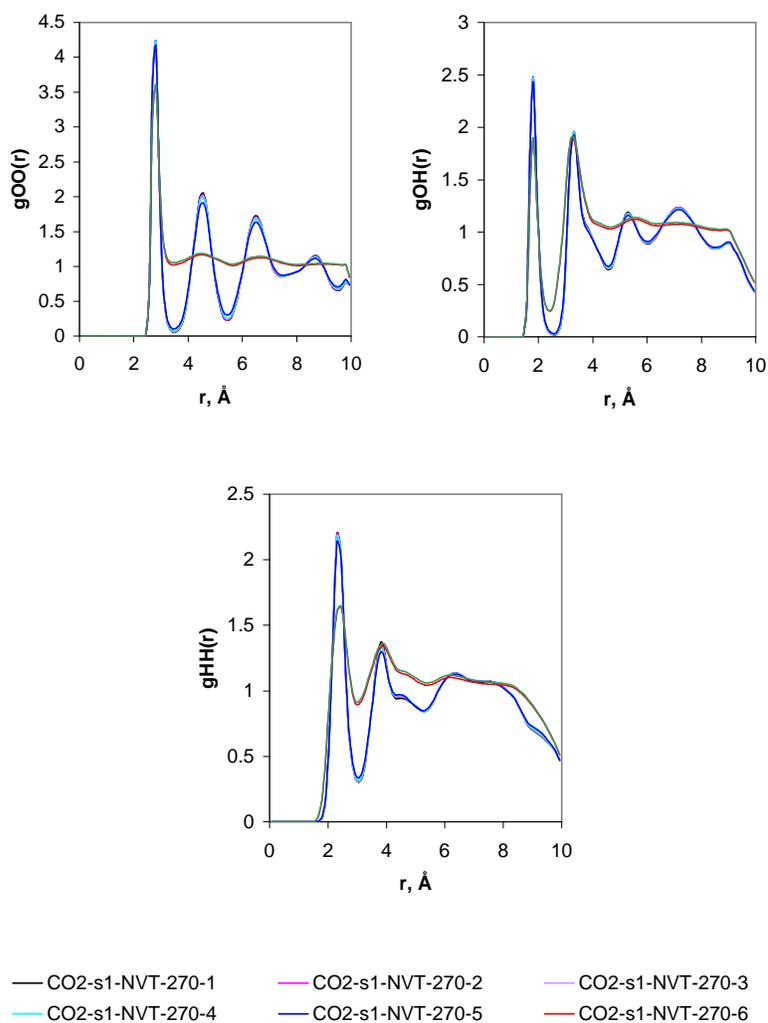


Figura 5.15:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de  $\text{CO}_2$  I a 270 K

En las primeras cinco simulaciones de la Tabla 5.3 las masas de los termostatos permitieron al sistema equilibrarse y obtener configuraciones semejantes a la mostrada en la Figura

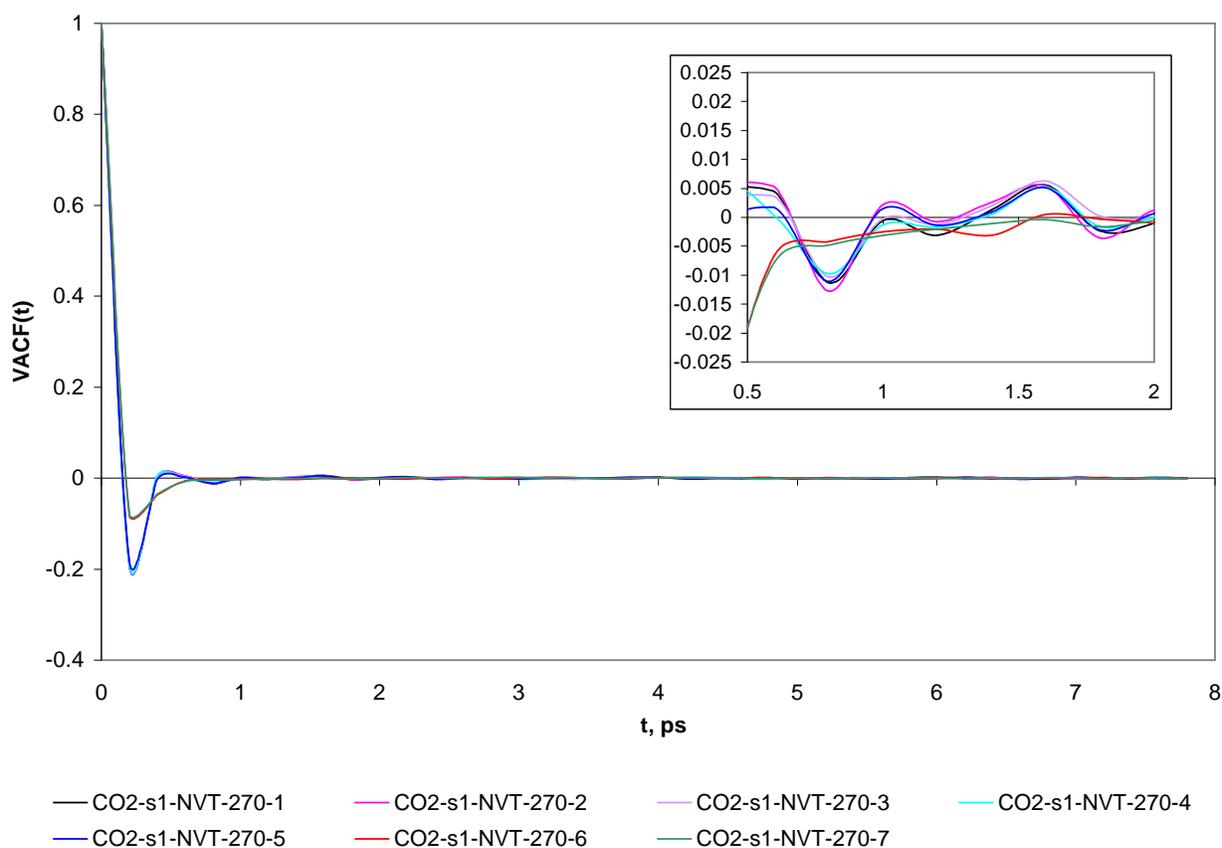


Figura 5.16: VACF del enrejado de hidratos de  $\text{CO}_2$  I a 270 K para simulaciones NVT

5.13. En la simulación  $\text{CO}_2$ -s1-NVT-270-6 el termostato ocasiona una configuración final del hidrato similar al de la Figura 5.14.

Las RDF que resultan de las simulaciones indicadas en la Tabla 5.3 se muestran en la Figura 5.15. En esta figura se observa que la única diferencia entre las RDF para los primeros cinco termostatos son las alturas de los picos. Para estas cinco simulaciones se obtienen comportamientos en las RDF semejantes a los esperados en una fase sólida. En el caso de las simulaciones  $\text{CO}_2$ -s1-NVT-270-6 y  $\text{CO}_2$ -s1-NVT-270-7 las RDF obtenidas reflejan la incapacidad del termostato para lograr la equilibración del sistema, lo cual ocasiona que el hidrato se destruya y sus RDF se asemejen a las de un líquido.

Las VACF de los centros de masa de las moléculas del enrejado para los hidratos de la Tabla 5.3 se muestran en la Figura 5.16. En las simulaciones  $\text{CO}_2$ -s1-NVT-270-6 y  $\text{CO}_2$ -

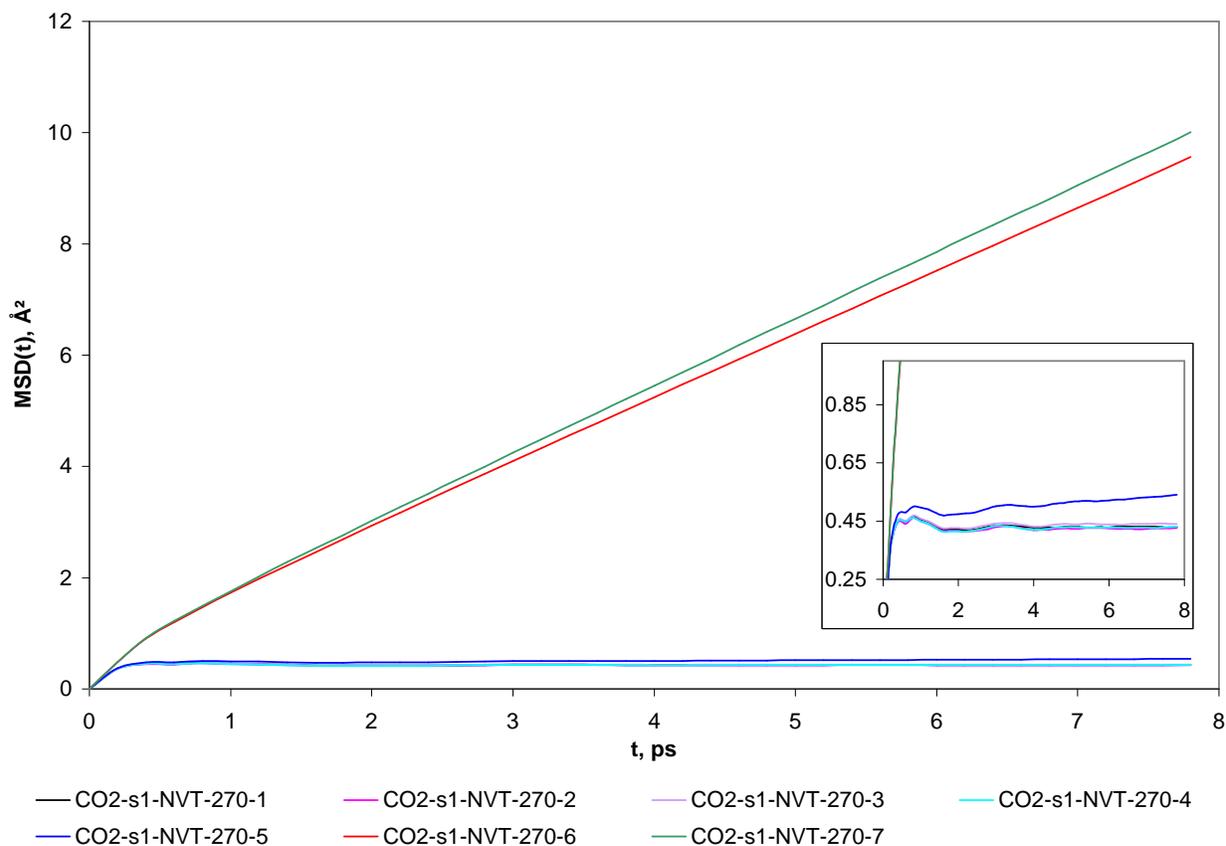


Figura 5.17: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CO<sub>2</sub> I a 270 K para simulaciones NVT

s1-NVT-270-7 las VACF no presentan las oscilaciones esperadas para una fase sólida antes de decaer a cero. Para las otras simulaciones, los termostatos si permitieron mantener la estructura del hidrato hasta el final de la simulación, lo cual se ve reflejado en las oscilaciones de sus VACF.

En la Figura 5.17 se muestran las MSD de los oxígenos del enrejado para los hidratos de las simulaciones de la Tabla 5.3. Se observa que para las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-6 y CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-7 las MSD no oscilan alrededor de un valor medio, como se esperaría para un sólido, sino que estas crecen linealmente con el tiempo. Esto indica que para estos termostatos el sistema no logra equilibrarse y el hidrato se destruye. De manera contraria, para los otros termostatos se observa que sus MSD si alcanzan un *plateau*. Aún cuando la simulación CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-5 presenta un *plateau* con mayor altura, lo cual indica mayores

oscilaciones en los átomos de oxígeno del enrejado, no se alcanza a lograr la destrucción del hidrato.

Después de un análisis de los datos de la Tabla 5.3 y de las Figuras 5.15, 5.16 y 5.17 se concluye que la masa óptima del termostato para hidratos de dióxido de carbono I a 270 K resultó ser de  $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{ps}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , en base a lo anteriormente discutido.

Una vez encontrado el valor de  $M_s$  se hicieron varias simulaciones NPT para optimizar la masa del barostato. Los resultados de las simulaciones NPT a 270 K y 5 MPa para hidratos de dióxido de carbono I, con diferentes valores de  $M_v$ , están en la Tabla 5.4. En esta tabla también se muestran los resultados obtenidos por Chialvo y col. [9] en simulaciones NPT para efecto de comparación.

Simulación	$M_v^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$\rho^d$
Chialvo y col. [9]	—	$-43.8 \pm 0.06$	$-47.5 \pm 0.06$	$-0.20 \pm 0.0100$	$-3.6 \pm 0.010$	$1.139 \pm 0.0010$
CO <sub>2</sub> -s1-NPT-270-1	101	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> -s1-NPT-270-2	606	$-43.0 \pm 0.01$	$-47.0 \pm 0.02$	$-0.21 \pm 0.0003$	$-3.2 \pm 0.007$	$1.125 \pm 0.0007$
CO <sub>2</sub> -s1-NPT-270-3	1213	$-42.9 \pm 0.02$	$-46.9 \pm 0.03$	$-0.21 \pm 0.0003$	$-3.2 \pm 0.008$	$1.126 \pm 0.0008$
$^a$ uma/Å <sup>4</sup> . $^b$ kJ/mol mezcla. $^c$ kJ/mol agua. $^d$ gr/cm <sup>3</sup> .						

Tabla 5.4: Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CO<sub>2</sub> I a 270 K y 5 MPa

Al igual que en el caso de los hidratos de metano I, la simulación CO<sub>2</sub>-s1-NPT-270-1 no se logró terminar debido a que el volumen de la celda se incrementó hasta un punto que originó indeterminaciones en algunas variables durante la simulación. De esta manera se interrumpieron los cálculos antes del tiempo establecido sin llegar a obtener los promedios de las propiedades termodinámicas.

Para las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NPT-270-2 y CO<sub>2</sub>-s1-NPT-270-3 se observa en la Tabla 5.4 que en general, las diferencias que existen entre las propiedades termodinámicas de ambas simulaciones son mínimas, logrando en ambos casos la convergencia en todas sus propiedades. Las menores desviaciones estándar se obtienen para el caso de la simulación CO<sub>2</sub>-s1-NPT-270-2.

---

De la misma forma que en el caso de los hidratos de metano, la masa del barostato que permite una adecuada convergencia en el volumen de la celda de simulación varía entre un 7.9% y un 15.8% de la masa total del hidrato de dióxido de carbono I.

Adicionalmente, al comparar los resultados obtenidos en la simulación CO<sub>2</sub>-s1-NPT-270-2 con los reportados por Chialvo y col. [9] se observa que estos son muy similares.

Las RDF, VACF y MSD para las moléculas del enrejado se muestran en las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20, respectivamente, para las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NPT-270-2 y CO<sub>2</sub>-s1-NPT-270-3. Para ambas simulaciones el comportamiento observado es el mismo y en las tres figuras se comprueba que el hidrato mantiene su estructura sólida durante el transcurso de la simulación.

En base a los resultados de la Tabla 5.4 y de las Figuras 5.18, 5.19 y 5.20, el barostato óptimo para hidratos de dióxido de carbono I a 270 K y 5 MPa fue de 606 amu/Å<sup>4</sup>.

Finalmente, puede afirmarse que los criterios establecidos al inicio del capítulo respecto a la optimización de  $M_s$  y  $M_v$  fueron exitosos también en el caso de los hidratos de dióxido de carbono.

Estos criterios serán de utilidad en las siguientes secciones debido a que los objetivos de este trabajo son determinar si es posible la existencia de estructura II para hidratos de metano a 298 K, así como de metano y dióxido de carbono a 273 K. Como se explicó anteriormente, la masa del termostato es un parámetro específico por lo que puede ser optimizado para un hidrato I y luego utilizar su valor en la simulación de un hidrato II. Por lo tanto a continuación se determinaron las masas de los termostatos que permiten equilibrar los hidratos I a estas temperaturas de interés para luego usarlas en las simulaciones con la estructura II. Por otra parte, la masa del barostato no es un parámetro específico por lo que carece de sentido hacer una optimización de dicho parámetro, como en el caso del termostato.

## 5.6. Hidratos simples de metano I a 298 K

Se hicieron simulaciones NVT de hidratos de metano I a una temperatura de 298 K con diferentes valores de  $M_s$  para, de acuerdo a los criterios antes mencionados, encontrar el valor

---

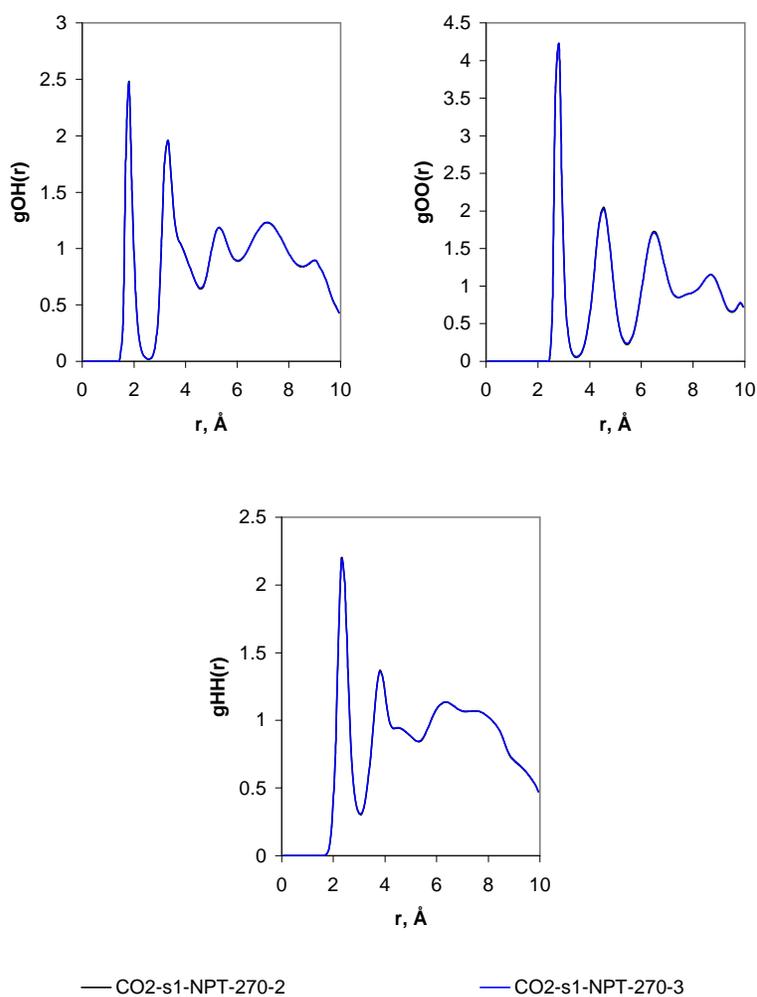


Figura 5.18:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NPT de hidratos de  $\text{CO}_2$  I a 270 K y 5 MPa

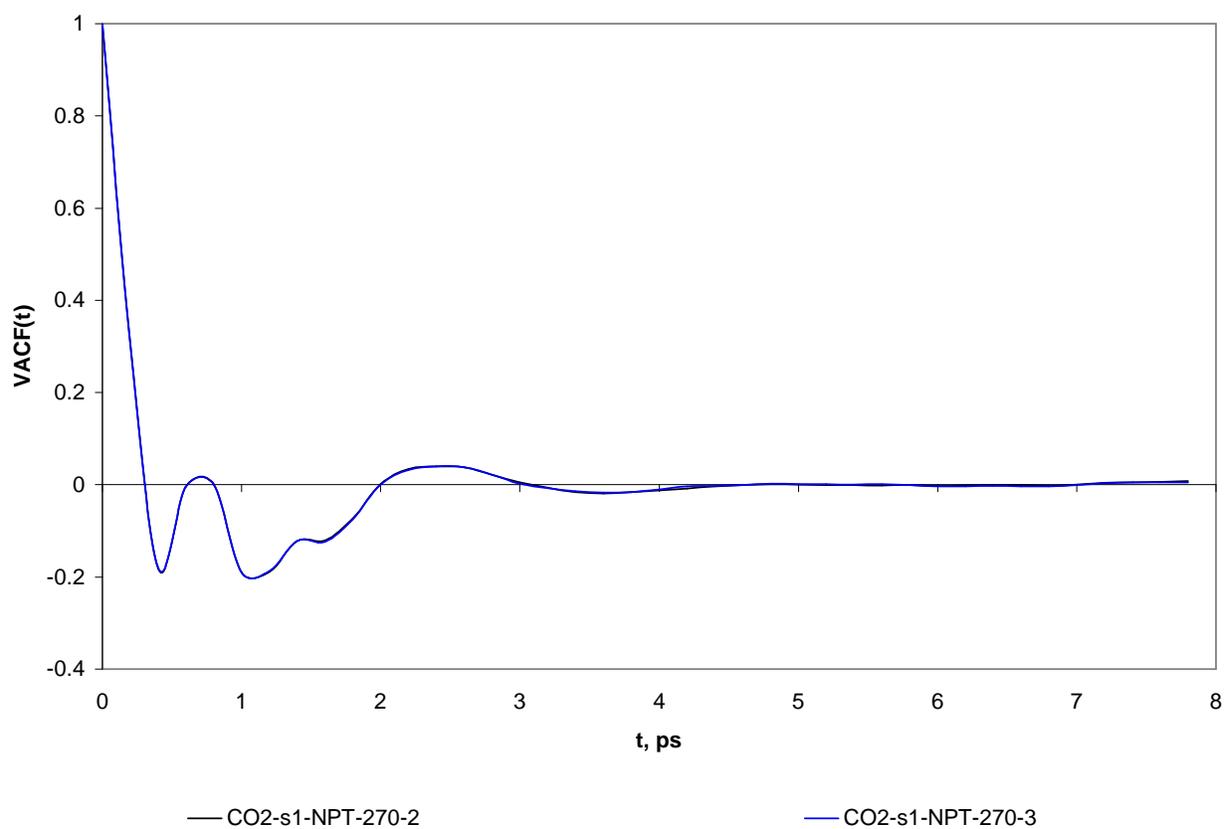


Figura 5.19: VACF del enrejado de hidratos de  $\text{CO}_2$  I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT

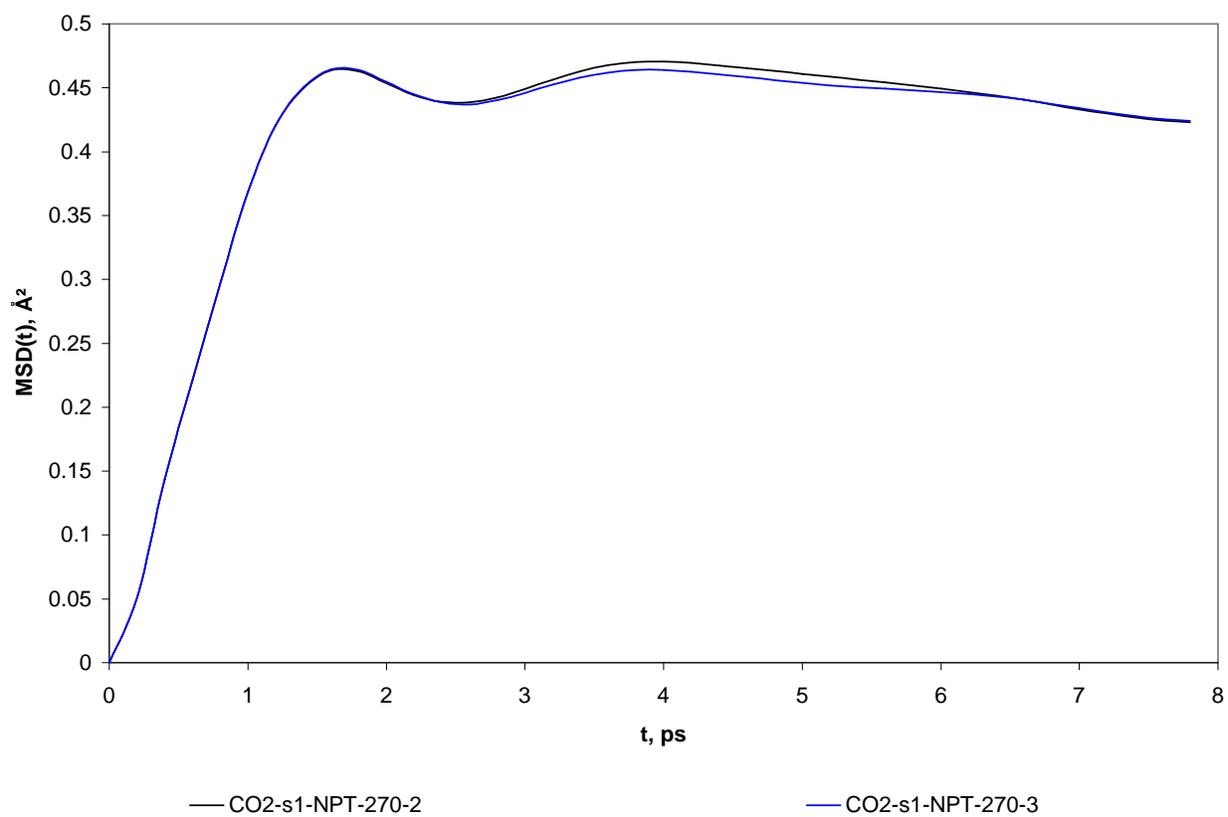


Figura 5.20: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de  $\text{CO}_2$  I a 270 K y 5 MPa para simulaciones NPT

de  $M_s$  que mejor logra estabilizar el sistema. Los detalles de estas simulaciones como tiempos de equilibración, producción, etc., son los mismos que se listaron al inicio de este capítulo. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 5.5.

Simulación	$M_s^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$P^d$
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-298-1	3.0	-41.9 ± 0.02	-46.5 ± 0.02	-0.13 ± 0.0001	-2.5 ± 0.005	53.2 ± 3.7
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-298-2	4.0	-41.8 ± 0.04	-46.4 ± 0.04	-0.13 ± 0.0001	-2.5 ± 0.007	65.6 ± 6.3
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-298-3	4.2	-41.1 ± 0.30	-45.7 ± 0.32	-0.14 ± 0.0043	-2.4 ± 0.040	115.8 ± 25.3
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-298-4	4.9	-41.5 ± 0.09	-46.1 ± 0.10	-0.14 ± 0.0038	-2.4 ± 0.009	101.0 ± 7.1
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-298-5	6.1	-35.9 ± 0.05	-40.6 ± 0.08	-0.48 ± 0.0279	-1.1 ± 0.063	340.8 ± 7.8
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-298-6	8.0	-36.0 ± 0.06	-40.6 ± 0.09	-0.50 ± 0.0334	-1.0 ± 0.075	342.4 ± 8.5
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-298-7	12.0	-36.0 ± 0.05	-40.6 ± 0.08	-0.49 ± 0.0316	-1.0 ± 0.069	338.3 ± 5.7

<sup>a</sup>kJ·ps<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>MPa.

Tabla 5.5: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH<sub>4</sub> I a 298 K

En las últimas tres simulaciones indicadas en la Tabla 5.5 se observa que las energías potenciales totales y las presiones sufren un aumento en comparación con los valores de las otras simulaciones. De acuerdo a lo observado en las secciones anteriores, se esperaría que la estructura del hidrato desaparece para las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-5, CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-6 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-7.

Por otra parte, al situar las presiones de las primeras cuatro simulaciones de la Tabla 5.5 en el diagrama de fases de la Figura 5.3 se observa que los termostatos de las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-1 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-2 producen presiones que caen demasiado cerca de la línea trifásica L<sub>w</sub>-H-V, por lo que se prefirió elegir entre los otros dos termostatos. El termostato de la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-4 fue el que dió la presión con menor desviación estándar que cae dentro de la región L<sub>w</sub>-H.

La Figura 5.21 muestra las funciones de distribución radial g<sub>OO</sub>(r), g<sub>OH</sub>(r) y g<sub>HH</sub>(r) para las moléculas del enrejado de las simulaciones de la Tabla 5.5. Las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-5, CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-6 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-7 dieron resultados muy parecidos a los

de un líquido, debido a que sus RDF tienen uno o dos picos oscilando alrededor del valor de la unidad. Para las otras simulaciones, sus RDF muestran que los termostatos equilibraron al sistema sin permitir la destrucción del enrejado.

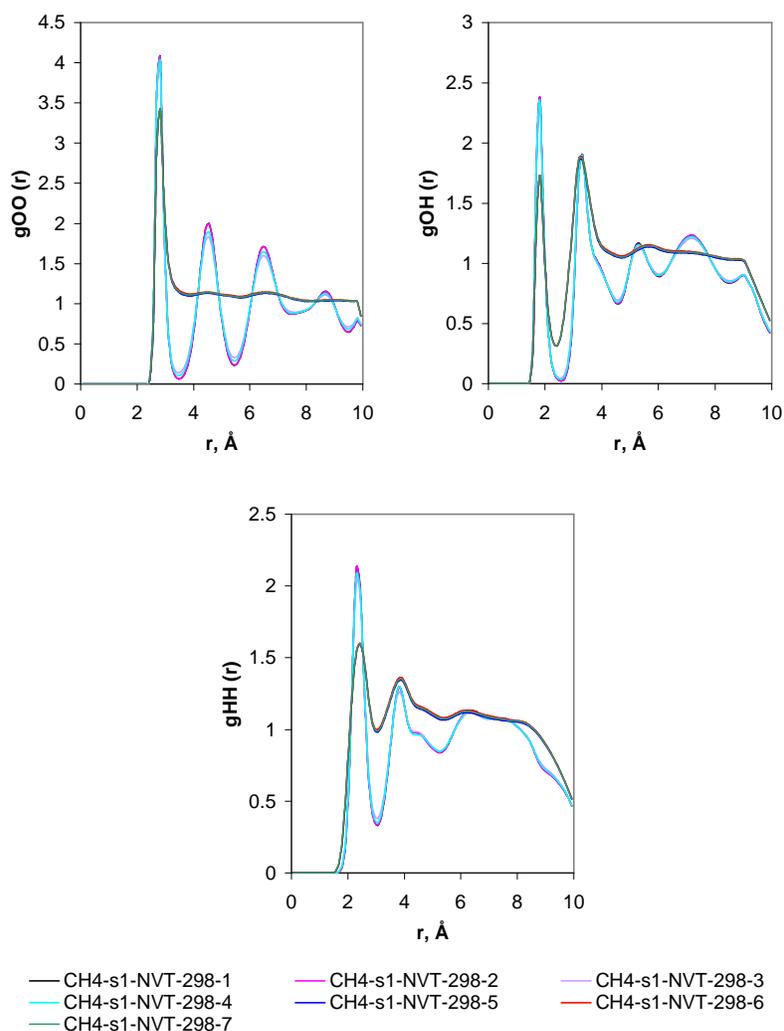


Figura 5.21:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 298 K

Las VACF para las moléculas del enrejado de las simulaciones de la Tabla 5.5 se muestran en la Figura 5.22. Al igual que con las RDF se comprueba una vez mas que el comportamiento de las VACF en las simulaciones  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-298-5,  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-298-6 y  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-298-7 es el esperado para una fase líquida y el que se observa para las otras simulaciones indica que

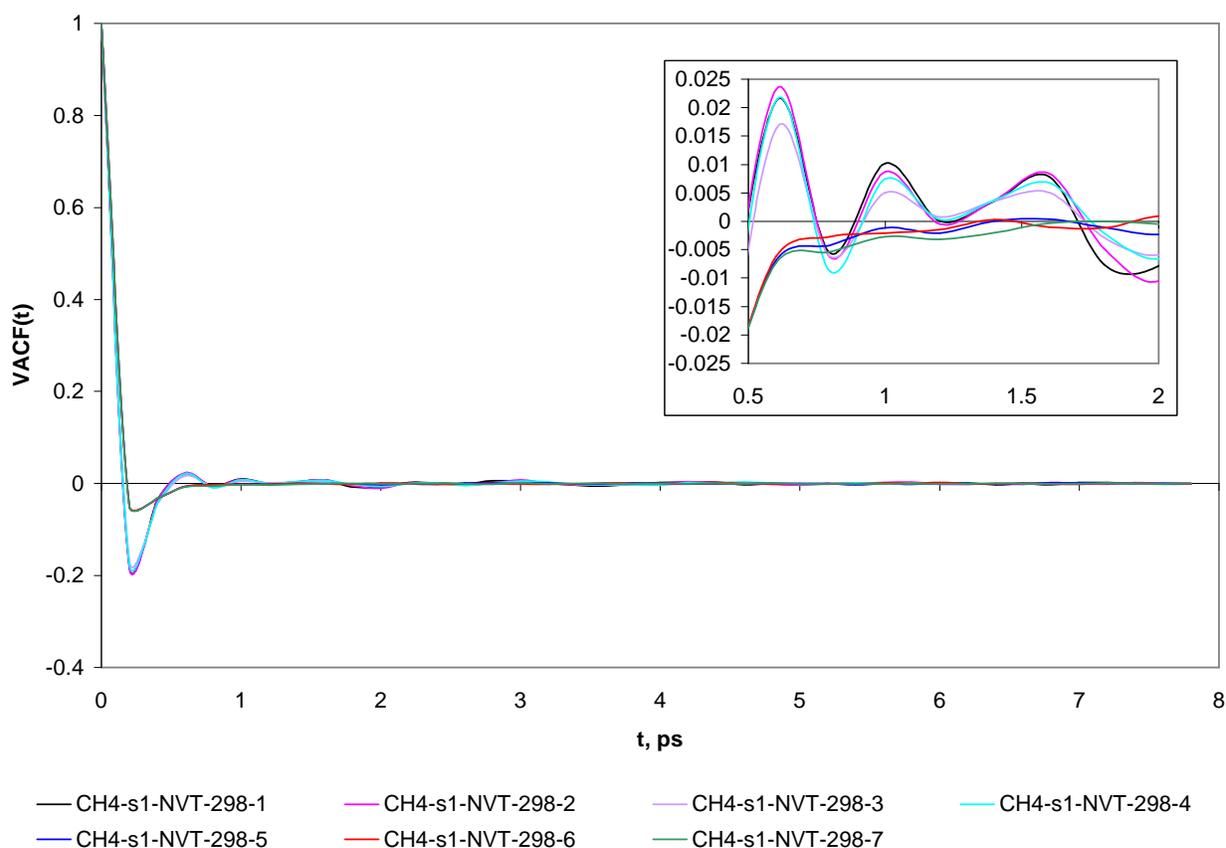


Figura 5.22: VACF del enrejado de hidratos de CH<sub>4</sub> I a 298 K para simulaciones NVT

el termostato es capaz de equilibrar y mantener a la fase hidrato durante toda la simulación.

En la Figura 5.23 se observan las MSD para los átomos de oxígeno del enrejado durante las simulaciones de la Tabla 5.5. El incremento lineal con respecto al tiempo que sufren las MSD de las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-5, CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-6 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-7 es indicativo de que la masa del termostato fue incapaz de lograr la estabilización del sistema. El comportamiento de las MSD para las otras simulaciones demuestra que en estos casos el termostato si estabiliza al hidrato.

En base a los criterios antes establecidos y a los resultados de la Tabla 5.5 y de las Figuras 5.21, 5.22 y 5.23 la masa óptima del termostato a 298 K resultó ser de  $4.9 \text{ kJ}\cdot\text{ps}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

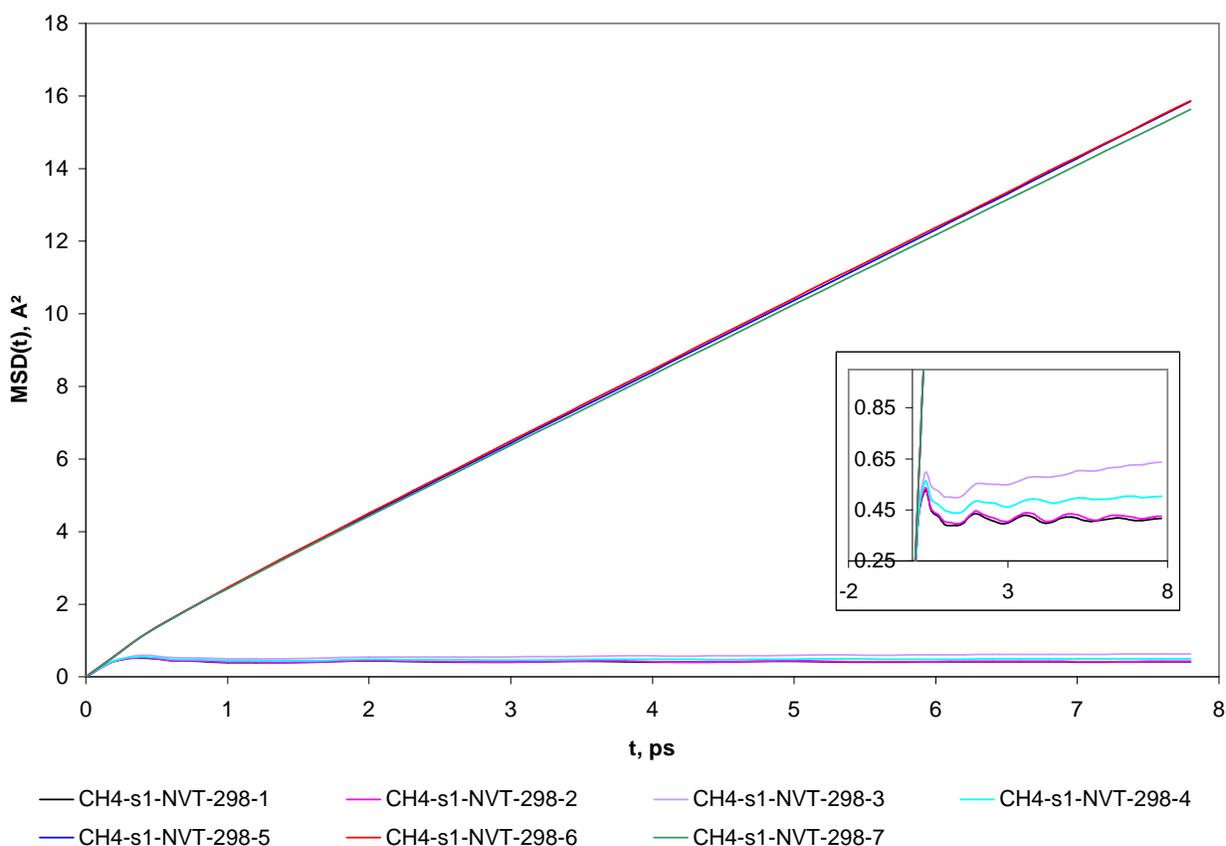


Figura 5.23: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH<sub>4</sub> I a 298 K para simulaciones NVT

## 5.7. Hidratos simples de metano y dióxido de carbono I a 273 K

Al igual que en la sección anterior fue necesaria la optimización de la masa del termostato a esta nueva temperatura. El interés sobre esta temperatura se debe a que van Klaveren y col. [57] suponen que la doble ocupación de cavidades grandes en hidratos simples de metano y dióxido de carbono ocurre a 273 K.

Los detalles de las simulaciones como tiempos de equilibración, producción y muestreo, etc., son los descritos al inicio del capítulo. Los criterios para la optimización de  $M_s$  a esta nueva temperatura fueron los mismos que se propusieron al inicio de este capítulo.

### 5.7.1. Metano

Los resultados para la optimización del termostato a 273 K se indican en la Tabla 5.6. En esta tabla se observa que para las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-8 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-9 los termostatos no son capaces de estabilizar al sistema y se obtiene un incremento en la energía potencial total y presión que debe de concordar con una destrucción del enrejado, de acuerdo a lo observado en las secciones anteriores.

Simulación	$M_s^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$P^d$
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-1	4.0	-42.5 ± 0.02	-47.2 ± 0.02	-0.13 ± 0.0001	-2.6 ± 0.005	-14.0 ± 3.2
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-2	5.3	-42.5 ± 0.01	-47.2 ± 0.02	-0.13 ± 0.0001	-2.6 ± 0.005	-18.4 ± 3.4
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-3	6.0	-42.3 ± 0.12	-46.9 ± 0.13	-0.13 ± 0.0004	-2.5 ± 0.012	-0.99 ± 6.5
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-4	7.3	-42.1 ± 0.04	-46.8 ± 0.05	-0.13 ± 0.0001	-2.5 ± 0.008	8.9 ± 8.9
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-5	8.0	-42.4 ± 0.06	-47.1 ± 0.07	-0.13 ± 0.0002	-2.5 ± 0.010	-13.4 ± 3.6
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-6	8.6	-42.3 ± 0.06	-46.9 ± 0.07	-0.14 ± 0.0006	-2.5 ± 0.011	2.7 ± 6.5
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-7	10.0	-42.4 ± 0.05	-47.1 ± 0.05	-0.13 ± 0.0002	-2.5 ± 0.007	-16.6 ± 5.2
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-8	10.6	-37.1 ± 0.07	-41.9 ± 0.09	-0.50 ± 0.0416	-1.1 ± 0.096	285.6 ± 10.0
CH <sub>4</sub> -s1-NVT-273-9	14.0	-37.1 ± 0.12	-41.9 ± 0.15	-0.46 ± 0.1022	-1.2 ± 0.245	277.7 ± 21.1

<sup>a</sup>kJ·ps<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>MPa.

Tabla 5.6: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH<sub>4</sub> I a 273 K

Al situar las presiones calculadas de estas simulaciones en el gráfico P-T de la Figura 5.3 se observa que al ser una gráfica semilogarítmica, únicamente los resultados de las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-4 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-6 pueden ser graficados. La presión que resulta de la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-6 cae sobre la línea trifásica por lo que es mejor elegir el termostato de la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-4.

Las funciones de distribución radial g<sub>OO</sub>(r), g<sub>OH</sub>(r) y g<sub>HH</sub>(r) para las simulaciones de la Tabla 5.6 se muestran en la Figura 5.24. Se observa que aún cuando en las simulaciones CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-1, CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-2, CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-3, CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-5 y CH<sub>4</sub>-s1-NVT-273-7 la presión es negativa, sus RDF indican que los termostatos fueron capaces de

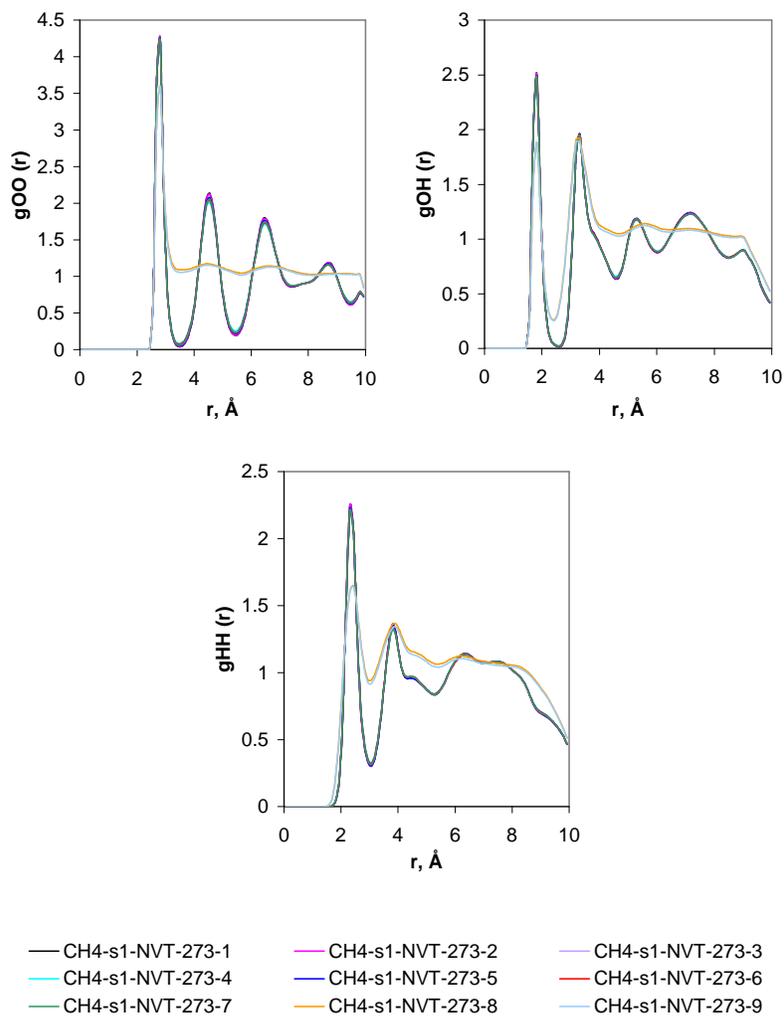


Figura 5.24:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 273

K

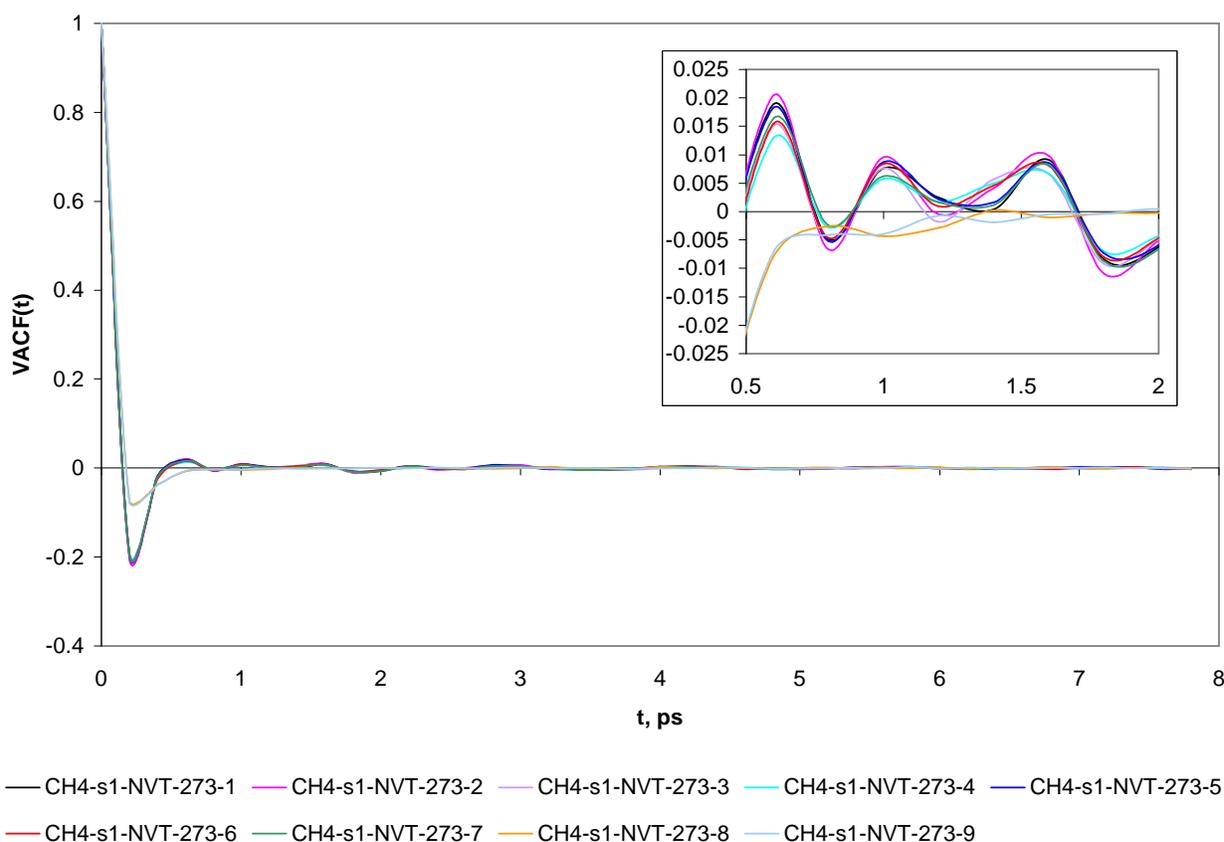


Figura 5.25: VACF del enrejado de hidratos de  $\text{CH}_4$  I a 273 K para simulaciones NVT

equilibrar y mantener al sistema en la fase sólida. Igualmente para las simulaciones  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-273-4 y  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-273-6 el comportamiento de sus RDF es el de un sólido. Mientras que para las simulaciones restantes las RDF se parecen más a las esperadas en un líquido.

En la Figura 5.25 se ilustran las VACF de las simulaciones de la Tabla 5.6. Los resultados indican que los termostatos de las simulaciones  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-273-8 y  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-273-9 no permitieron mantener la estructura del hidrato, al no mostrar sus VACF oscilaciones después del mínimo. Mientras que para el resto de las simulaciones las VACF muestran un comportamiento oscilatorio indicando el movimiento de las moléculas de agua alrededor de sus sitios en el enrejado.

Las MSD de las simulaciones de la Tabla 5.6 se muestran en la Figura 5.26. El crecimiento lineal de las MSD para las simulaciones  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-273-8 y  $\text{CH}_4$ -s1-NVT-273-9 indican

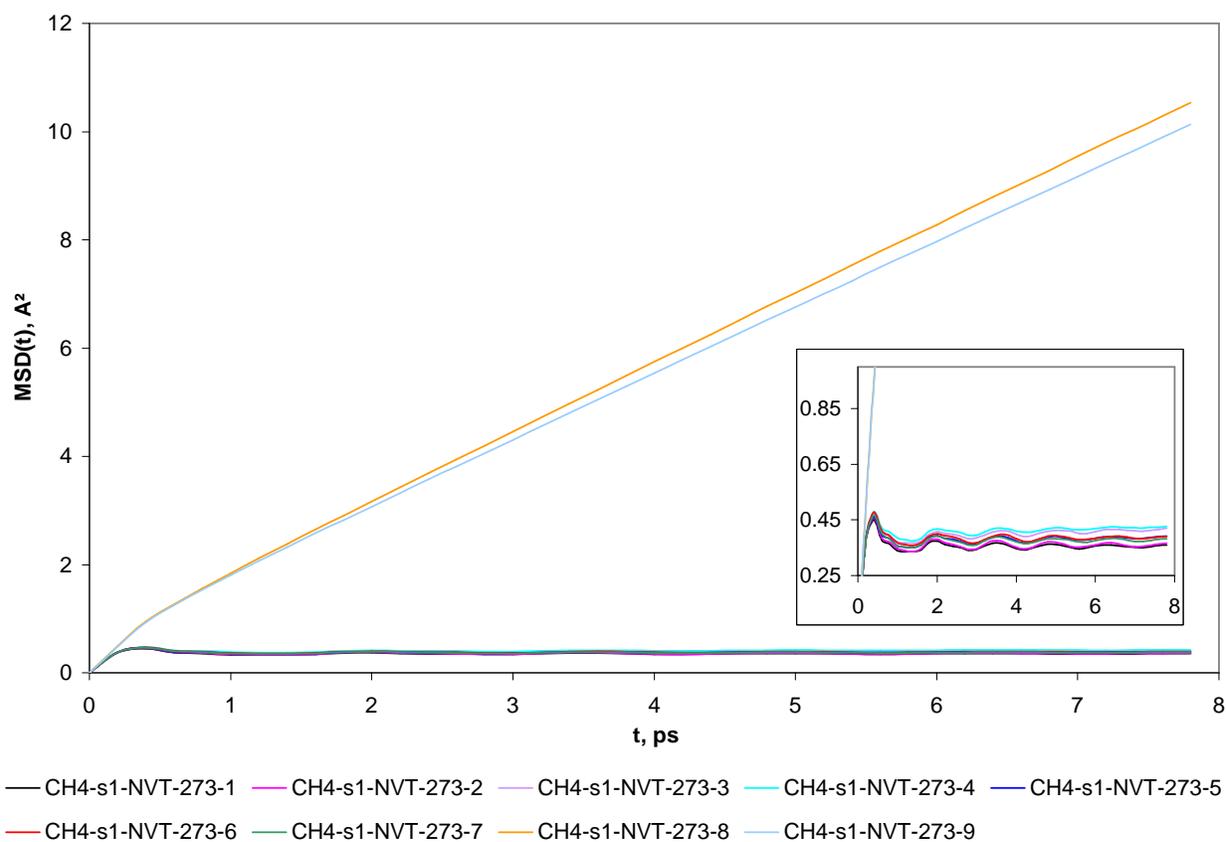


Figura 5.26: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH<sub>4</sub> I a 273 K para simulaciones NVT

que su termostato fue incapaz de mantener al hidrato durante la simulación trayendo como consecuencia su destrucción. Para las otras simulaciones los termostatos dieron funciones MSD que fluctúan alrededor de un valor promedio como ocurre en las fases sólidas.

En base a lo discutido anteriormente y a los resultados mostrados en la Tabla 5.6, la masa óptima del termostato fue de  $7.3 \text{ kJ}\cdot\text{ps}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  para una temperatura de 273 K.

### 5.7.2. Dióxido de carbono

De la misma manera que para el metano, fue necesaria la optimización del termostato para los hidratos de dióxido de carbono I a 273 K antes de probar la existencia de hidratos II. Los resultados de las simulaciones para la optimización del termostato se muestran en la

Tabla 5.7.

En la Tabla 5.7 se observa para las últimas tres simulaciones un aumento en las energías potenciales totales y en la presión, lo cual concordó con la destrucción del enrejado como se observará también en el comportamiento de las RDF, VACF y MSD.

	$M_s^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$P^d$
<b>CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-1</b>	0.5	-42.9 ± 0.05	-46.9 ± 0.06	-0.21 ± 0.00	-3.2 ± 0.01	18.3 ± 3.8
<b>CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-2</b>	1.0	-42.7 ± 0.15	-46.8 ± 0.18	-0.22 ± 0.00	-3.1 ± 0.01	29.9 ± 10.0
<b>CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-3</b>	1.9	-42.8 ± 0.03	-46.8 ± 0.04	-0.21 ± 0.00	-3.2 ± 0.00	18.1 ± 4.4
<b>CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-4</b>	2.3	-38.0 ± 0.05	-42.0 ± 0.10	-1.02 ± 0.12	-1.6 ± 0.20	218.6 ± 12.9
<b>CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-5</b>	3.0	-38.1 ± 0.63	-42.0 ± 0.59	-0.87 ± 0.22	-1.8 ± 0.40	201.3 ± 42.9
<b>CO<sub>2</sub>-s1-NVT-270-6</b>	5.0	-37.9 ± 0.07	-41.9 ± 0.11	-1.04 ± 0.10	-1.5 ± 0.18	220.8 ± 9.8

<sup>a</sup>kJ·ps<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>MPa.

Tabla 5.7: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CO<sub>2</sub> I a 273 K

Al situar las presiones resultantes de las primeras tres simulaciones de la Tabla 5.7 en la Figura 5.4 se observa que los termostatos de las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-1 y CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-3 dan presiones muy similares. Sin embargo, al analizar los valores de las desviaciones estándar para las energías de las tres simulaciones, se prefiere al termostato de la simulación CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-3 porque este permite obtener en general una simulación más estable.

Las funciones de distribución radial g<sub>OO</sub>(r), g<sub>OH</sub>(r) y g<sub>HH</sub>(r) para las simulaciones de la Tabla 5.7 se encuentran en la Figura 5.27. El comportamiento de las RDF para las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-4, CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-5 y CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-6 fue el representativo de un líquido; mientras que para los termostatos de las otras simulaciones las RDF se mantuvieron con un comportamiento parecido al de una fase sólida.

La Figura 5.28 muestra las VACF para las simulaciones de la Tabla 5.7. Se observa que las VACF tienen un comportamiento oscilatorio característico de las fases sólidas para las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-1, CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-2 y CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-3 indicando así que

los termostatos de estas simulaciones permiten mantener la estructura del hidrato. Para las otras simulaciones la destrucción del enrejado rompe este movimiento oscilatorio en las VACF.

En la Figura 5.29 se observan las MSD para las simulaciones de la Tabla 5.7. La forma de las MSD para las simulaciones CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-4, CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-5 y CO<sub>2</sub>-s1-NVT-273-6 muestra un crecimiento lineal con el tiempo lo cual indica la destrucción del enrejado. Para las otras simulaciones sus termostatos impiden que suceda tal destrucción manteniendo a las MSD fluctuando alrededor de un valor medio.

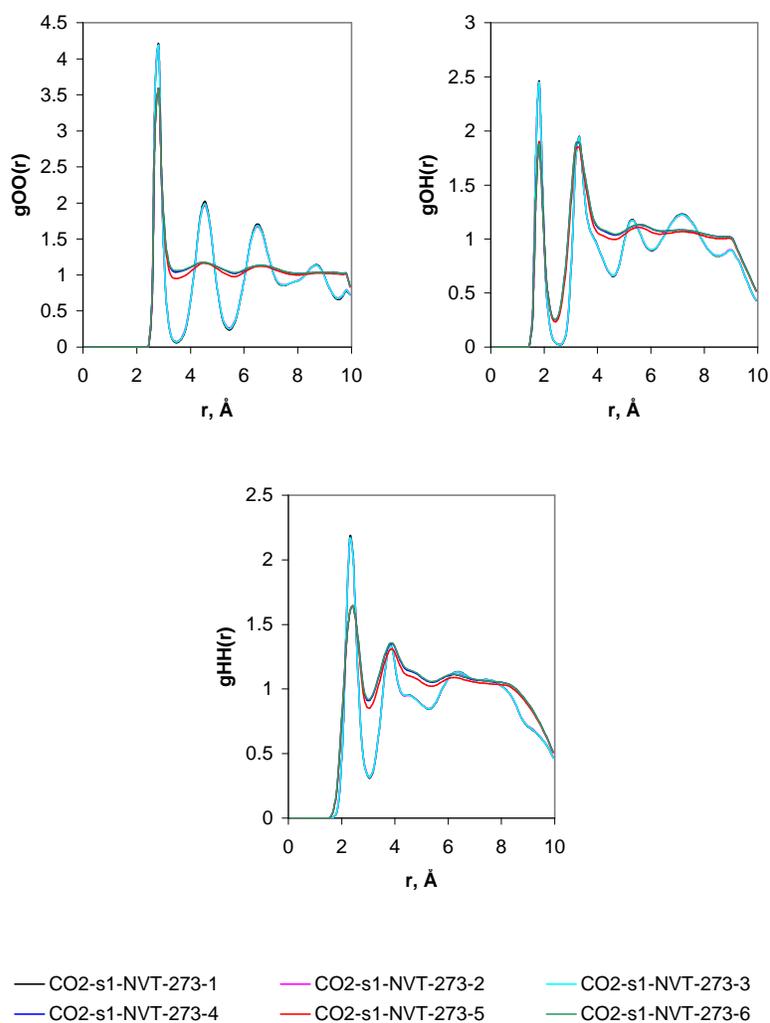


Figura 5.27:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de CO<sub>2</sub> I a 273

De acuerdo a los resultados anteriores, para la temperatura de 273 K la masa óptima del termostato para los hidratos de dióxido de carbono I fue de  $1.9 \text{ kJ}\cdot\text{ps}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En los siguientes capítulos las masas de los termostatos que se obtuvieron en estas últimas secciones serán utilizadas en el análisis de hidratos con estructura II.

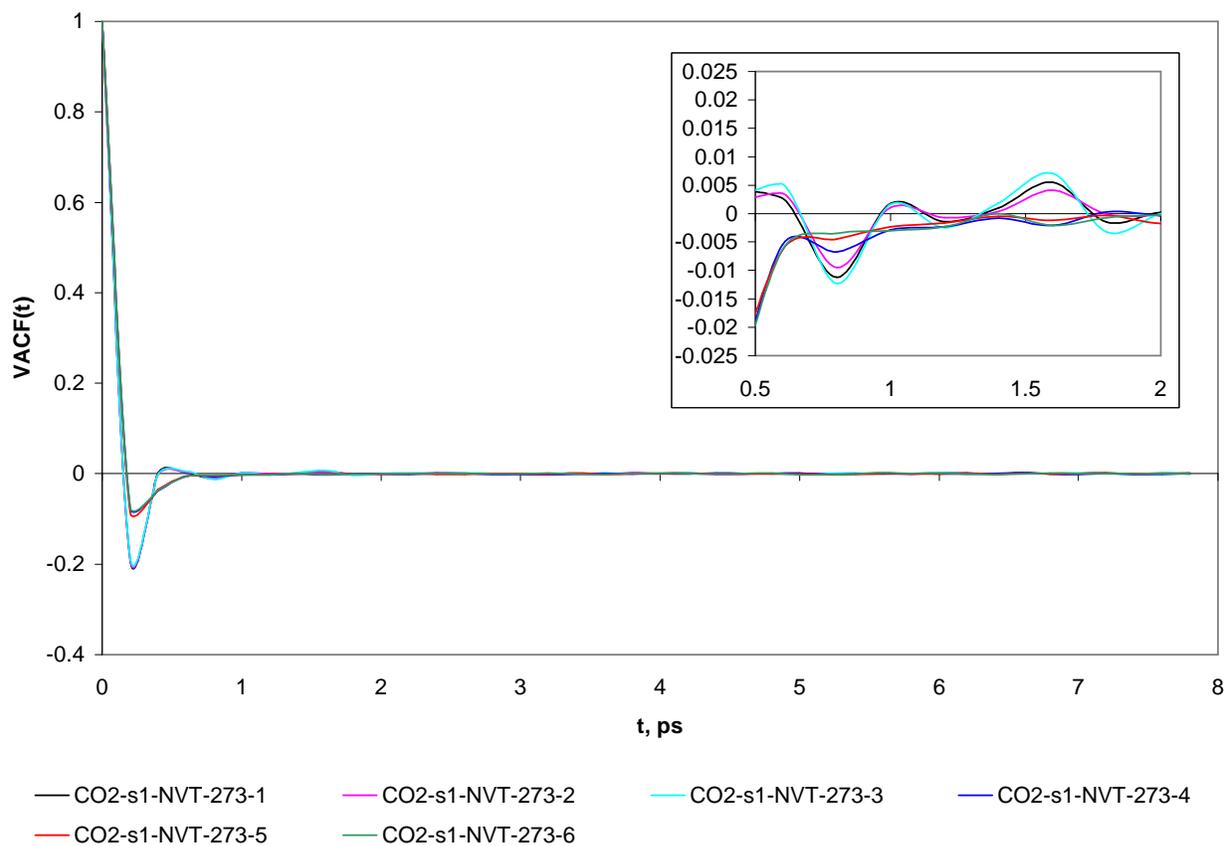


Figura 5.28: VACF del enrejado de hidratos de CO<sub>2</sub> I a 273 K para simulaciones NVT

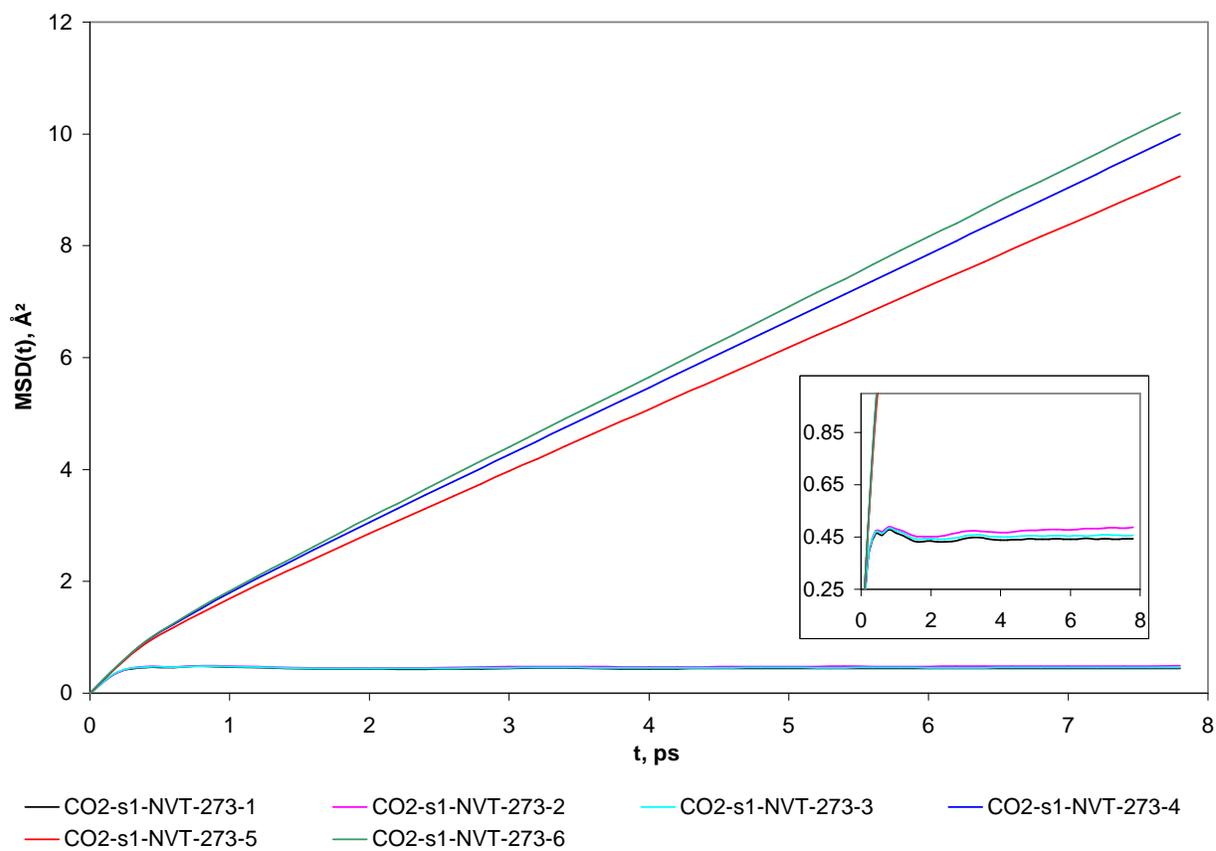


Figura 5.29: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CO<sub>2</sub> I a 273 K para simulaciones NVT

# Capítulo 6

## Hidratos simples de metano II a 298 K

Recientemente Chou y col. [11] observaron experimentalmente un cambio de fase a temperatura ambiente de estructura I a II para los hidratos de metano a presiones cercanas a 0.1 GPa y de estructura II a H a presiones de aproximadamente 0.6 GPa.

Posteriormente Loveday y col. [32] determinaron experimentalmente otras dos nuevas fases para los hidratos de metano en el intervalo de presión de 1 a 2 GPa a temperatura ambiente. Sin embargo, estos autores no encontraron evidencia del cambio de fase de estructura I a II, reportado por Chou y col. [11]. La diferencia en observar el cambio de fase se debe posiblemente a que mientras Chou y col. [10] observaron el cambio de fase en muestras enfriadas del fundido o líquido procedente de la desaparición del hidrato I, Loveday y col. [32] comprimieron isotérmicamente a temperatura ambiente. De esta manera, la diferencia en comportamiento parece deberse a una dependencia de la trayectoria P-T seguida en los experimentos. De acuerdo a Loveday y col. [32] es posible que la estructura II sea una forma metaestable la cual es cinéticamente favorecida por formación a partir de este fundido.

El intervalo de presiones de 1 a 2 GPa ha sido estudiado por otros autores como Shimizu y col. [45], quienes han coincidido en que existen cambios estructurales en este intervalo de presiones. Sin embargo, no se ha investigado si verdaderamente existe una estructura II para los hidratos de metano a temperatura ambiente y si esta es estable a presiones cercanas a 0.1 GPa.

Además, el diámetro de la molécula de metano (4.36 Å) no es muy diferente al del

---

nitrógeno o criptón, especies que forman hidratos II, por lo cual existe la posibilidad de esperar hidratos de metano con estructura II.

La mayoría de los trabajos experimentales hechos sobre la estructura y dinámica de los hidratos han sido utilizando huéspedes grandes como el óxido de etileno [30] o el tetrahidrofurano [34], debido a que estos hidratos son fáciles de sintetizar y producen cristales grandes que simplifican su análisis experimental. Sin embargo, en el caso de hidratos con huéspedes más pequeños, como el metano, los cristales son más difíciles de sintetizar. Es muy común en este caso que se obtengan sólo polvos de los cristales [18]; y recientemente se ha logrado hacer crecer un cristal de hidrato de metano I de unos pocos  $\mu\text{m}^3$  [25]. Como consecuencia, la dificultad para obtener datos experimentales precisos sobre la estructura y dinámica de los hidratos de metano, particularmente a presiones cercanas a 0.1 GPa y temperatura ambiente, nos conduce a una aproximación teórica a partir de simulaciones moleculares.

En este capítulo se estudia mediante simulaciones de DM en *ensembles* NVT y NPT la existencia de hidratos de metano II a temperatura ambiente. En las siguientes secciones se mencionan algunos pormenores del procedimiento de simulación y los resultados obtenidos.

## 6.1. Simulaciones NVT

Para efectuar este tipo de simulaciones con la estructura II es necesario primero construir la celda de simulación. Este procedimiento fue descrito anteriormente en el Capítulo 4. La celda de simulación está compuesta de un arreglo de 2x2x2 celdas unitarias de hidrato II. En total el enrejado consta de 1088 moléculas de agua y si éste presenta todas sus cavidades ocupadas se tienen en total 192 moléculas huésped.

El siguiente paso fue optimizar la masa del termosto a temperatura ambiente. Esta optimización fue llevada a cabo en el capítulo anterior para el hidrato I. Se usó esta masa del termostato ( $M_s = 4.9 \text{ kJ}\cdot\text{ps}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) obtenida anteriormente, debido a que este parámetro es independiente del número de moléculas y sólo depende de la temperatura.

Los detalles de las simulaciones en las siguientes secciones con la estructura II como son tiempos de producción, frecuencia de muestreo, etc., son idénticos a los listados al inicio del

---

capítulo anterior, debido a que estos detalles se usaron en la optimización del termostato.

En la Tabla 6.1 se analizó el efecto que tiene el número de moléculas huésped en la estabilidad del hidrato II efectuando simulaciones con diferente grado de ocupación de las cavidades.

En general, los hidratos son habitualmente no estequiométricos debido a que los huéspedes ocupan principalmente las cavidades grandes. Las ocupaciones típicas de las cavidades grandes son mayores al 95 %, mientras que para las cavidades chicas es del 50 %. Por esta razón en las simulaciones de la Tabla 6.1 únicamente se varió el grado de ocupación de las cavidades chicas desde un 50 % hasta un 100 % de ocupación, manteniendo a las cavidades grandes con el 100 % de ocupación. La elección de cuales cavidades se encuentran ocupadas y cuales no se hizo de manera aleatoria.

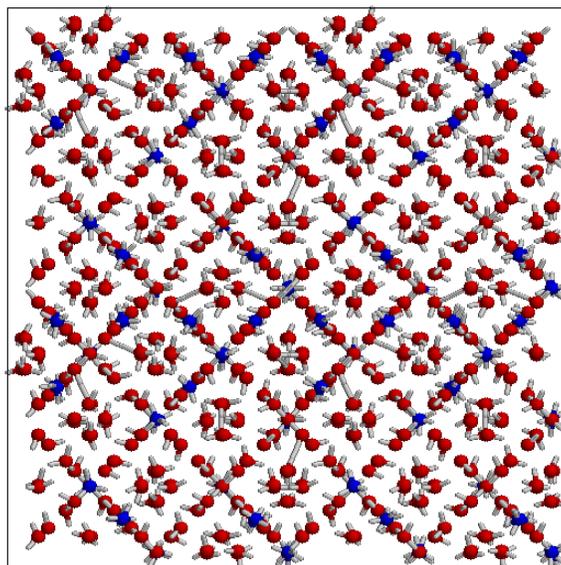
Simulación	$U^a$	$U_{ww}^b$	$U_{uu}^b$	$U_{wu}^b$	$P^c$
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-298-50 %	-37.1 ± 0.03	-40.6 ± 0.05	-0.33 ± 0.0142	-0.61 ± 0.032	101.5 ± 3.9
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-298-75 %	-36.6 ± 0.03	-40.8 ± 0.06	-0.48 ± 0.0261	-0.72 ± 0.060	205.6 ± 4.9
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-298-85 %	-36.3 ± 0.04	-40.7 ± 0.08	-0.50 ± 0.0383	-0.84 ± 0.087	253.2 ± 5.6
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-298-95 %	-41.8 ± 0.15	-46.5 ± 0.17	-0.13 ± 0.0017	-2.3 ± 0.011	150.9 ± 4.7
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-298-100 %	-41.9 ± 0.09	-46.7 ± 0.10	-0.14 ± 0.0004	-2.4 ± 0.009	171.1 ± 2.3

<sup>a</sup>kJ/mol mezcla. <sup>b</sup>kJ/mol agua. <sup>c</sup>MPa.

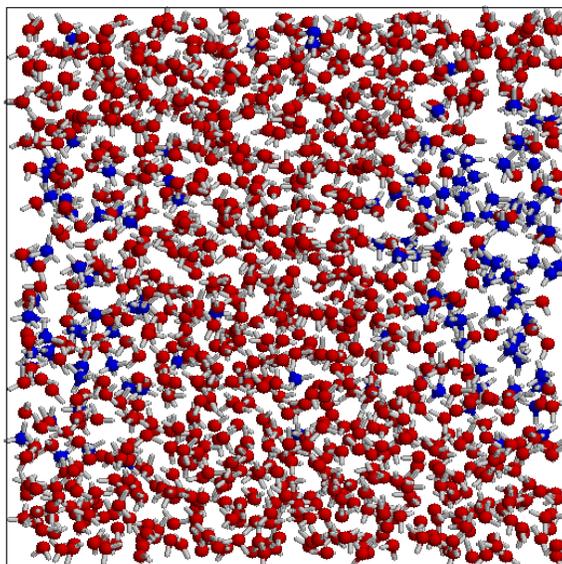
Tabla 6.1: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH<sub>4</sub> II a 298 K

De los resultados de la Tabla 6.1 se observa que el grado de ocupación de las cavidades chicas tiene un efecto importante sobre la existencia del hidrato. Para ocupaciones menores al 85 %, con respecto al resto de las simulaciones, se observó un incremento en los valores de las energías  $U_c$ ,  $U_{ww}$ ,  $U_{wu}$ ; mientras que la energía  $U_{uu}$  sufrió una disminución. La presión, a excepción de la simulación con un 50 % de ocupación, también se incrementó. Este comportamiento en las energías potenciales fue el que se observó en el capítulo anterior y que coincidió con la destrucción del hidrato.

En la Figura 6.1 se muestran las configuraciones de un hidrato de metano con estruc-



(a) Inicio de la simulación



(b) Final de la simulación

Figura 6.1: Configuración de hidratos de  $\text{CH}_4$  II a 298 K con un 50 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT

tura II al inicio y final de la simulación, el cual contenía el 50 % de sus cavidades chicas ocupadas. Los carbonos de las moléculas de metano están representados por esferas de color azul. Los oxígenos de las moléculas de agua son esferas de color rojo. Los hidrógenos para ambas moléculas son cilindros de color gris. En la Figura 6.1(b) se observa que al final de la simulación las cavidades del hidrato han desaparecido completamente dejando en libertad a las moléculas de metano, las cuales se distribuyen principalmente en los costados de la celda de simulación.

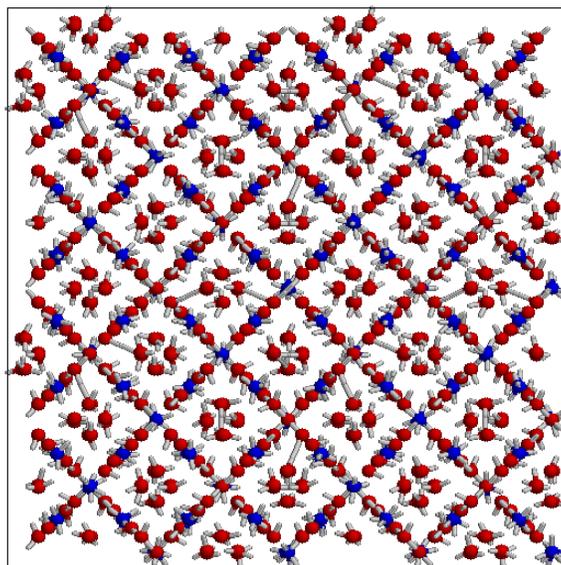
Por otra parte, la configuración del hidrato de metano con estructura II y un 100 % de sus cavidades chicas ocupadas se muestra en la Figura 6.2. Tanto las moléculas de agua como las de metano están representadas de la misma manera que en la figura anterior. La configuración de las moléculas de agua alcanzada al final de la simulación es muy semejante a la del inicio de la simulación, lo cual demuestra que la estructura del hidrato se conserva y principalmente existe un movimiento rotacional en las moléculas del enrejado del hidrato.

En la Figura 6.3 se muestran las funciones de distribución radial del enrejado para las simulaciones de la Tabla 6.1. Se observa que el comportamiento para las simulaciones  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-298-95 \%}$  y  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-298-100 \%}$  es parecido al esperado en un sólido, es decir las RDF tienen picos muy bien definidos con valores de cero entre ellos. Para las otras simulaciones, las RDF recuerdan el comportamiento de una fase líquida al presentar picos muy suaves que al final oscilan alrededor del valor de la unidad.

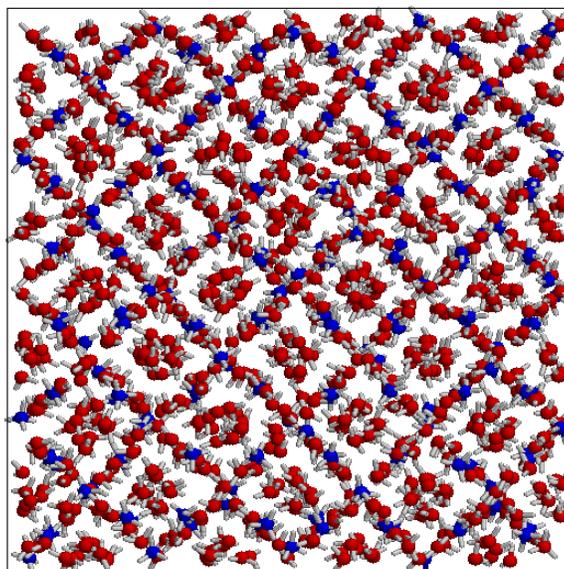
Las VACF para las moléculas del enrejado de las simulaciones de la Tabla 6.1 se muestran en la Figura 6.4. En esta Figura las VACF para las simulaciones  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-298-95 \%}$  y  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-298-100 \%}$  tienen un mínimo y luego oscilan lo cual refleja el movimiento vibratorio de las moléculas del enrejado. Para las otras simulaciones, las VACF tienen un mínimo y luego un valor de cero indicando que el movimiento vibratorio es rápidamente destruido debido a que las moléculas de agua se han desplazado de los sitios que ocupaban en el enrejado.

La Figura 6.5 muestra las MSD que se obtuvieron en las simulaciones de la Tabla 6.1. Para las simulaciones  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-298-95 \%}$  y  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-298-100 \%}$  las MSD oscilan alrededor de un valor medio lo cual es el comportamiento representativo de un sólido, mientras que para las otras simulaciones las MSD crecen linealmente con el tiempo lo cual refleja el

---



(a) Inicio de la simulación



(b) Final de la simulación

Figura 6.2: Configuración de hidratos de  $\text{CH}_4$  II a 298 K con un 100 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT

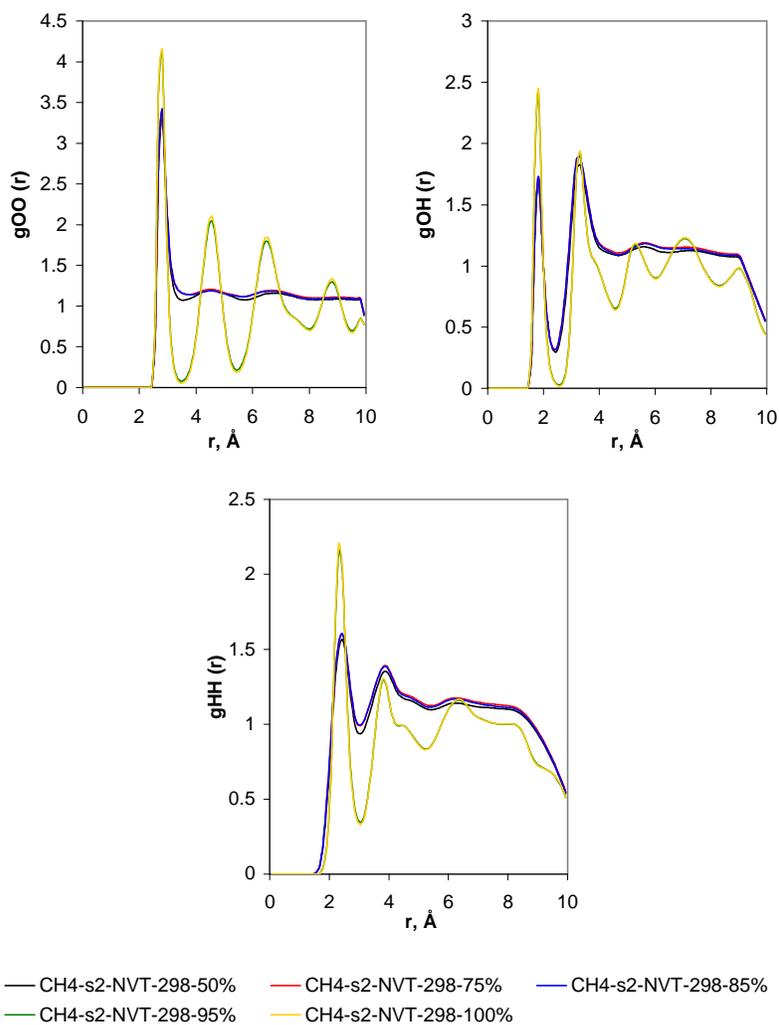


Figura 6.3:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de CH<sub>4</sub> II a 298 K con diferente grado de ocupación

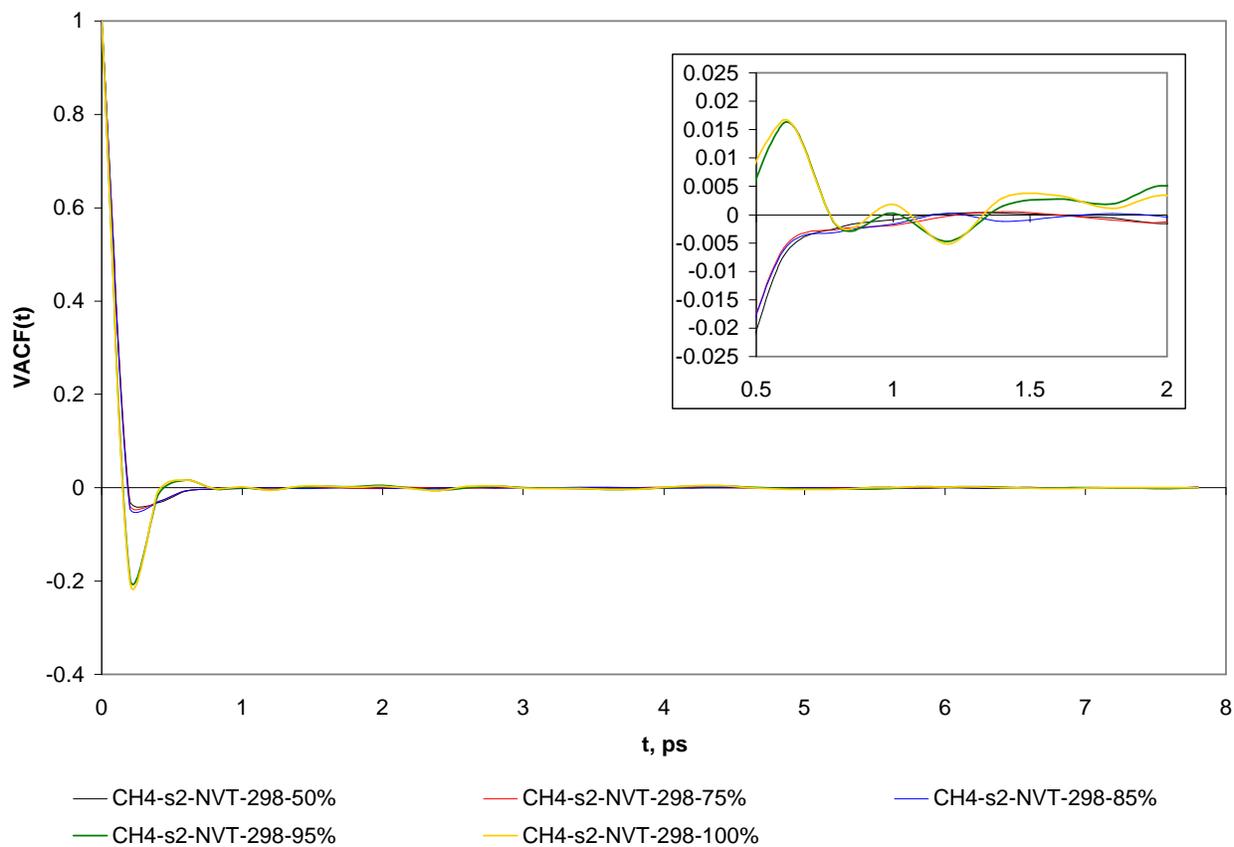


Figura 6.4: VACF del enrejado de hidratos de CH<sub>4</sub> II a 298 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT

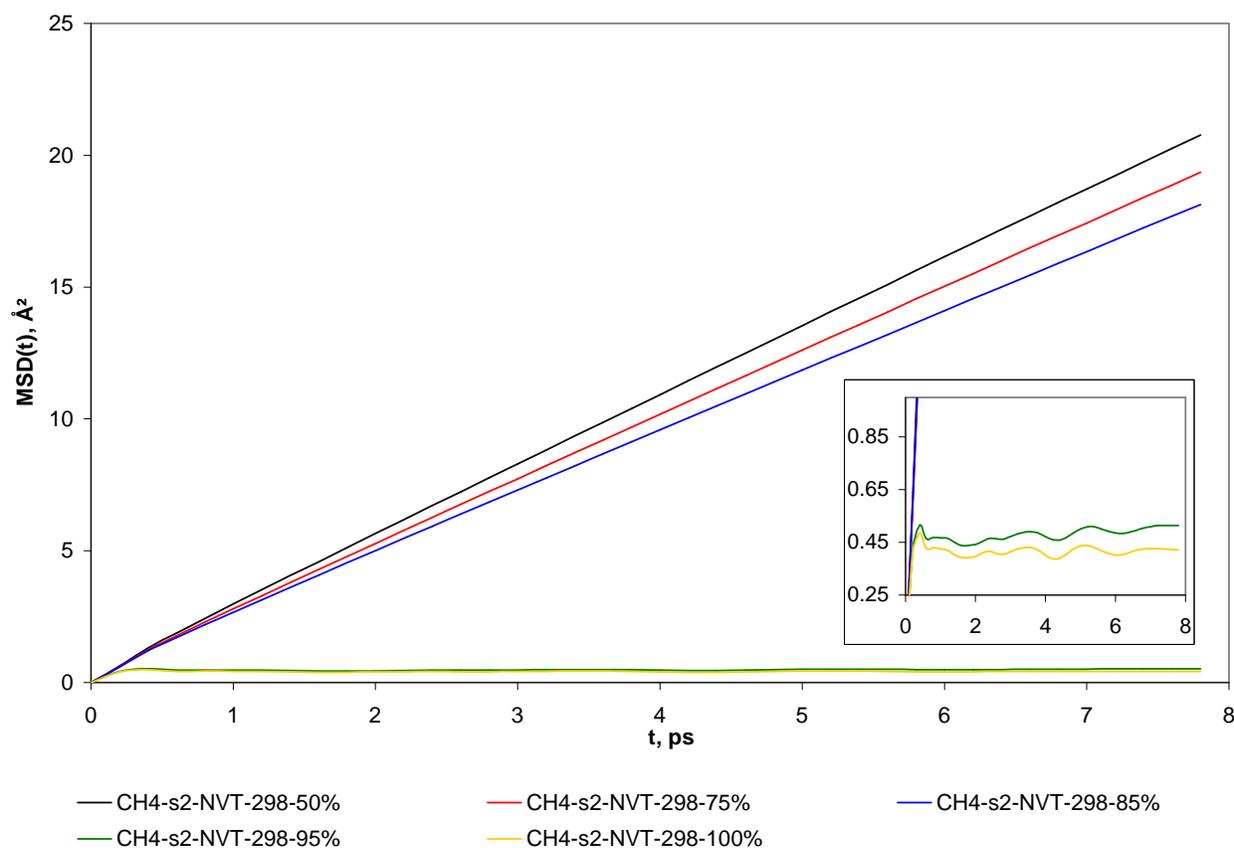


Figura 6.5: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de  $\text{CH}_4$  II a 298 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT

comportamiento de un líquido. En el caso de la simulación  $\text{CH}_4$ -s2-NVT-298-95%, el *plateau* alcanzado tiene mayor altura que el observado en la simulación  $\text{CH}_4$ -s2-NVT-298-100%, lo cual indica una mayor amplitud en las vibraciones de las moléculas del enrejado. El efecto de estas vibraciones se observa en mayores desviaciones estándar para las propiedades termodinámicas de la simulación  $\text{CH}_4$ -s2-NVT-298-95%, de acuerdo a lo reportado en la Tabla 6.1.

Es necesario mencionar que los datos experimentales reportados por Sloan [46], los cuales se muestran en la Figura 5.3, indican que las dos condiciones de temperatura y presión de las simulaciones  $\text{CH}_4$ -s2-NVT-298-95% y  $\text{CH}_4$ -s2-NVT-298-100% están dentro de la región del diagrama de fases donde existe la fase hidrato.

---

Al comparar los valores de las energías para la simulación CH<sub>4</sub>-s1-NVT-298-4 de la Tabla 5.5 con los de la simulación CH<sub>4</sub>-s2-NVT-298-100 % de la Tabla 6.1 se observa que la energía potencial total  $U$  es ligeramente menor para la estructura II, por lo cual se puede decir que esta estructura es energéticamente más estable que la estructura I. Sin embargo, la presión a la cual puede existir la estructura II no es a 100 MPa como lo reportan Chou y col. [11] sino a una presión de aproximadamente 170 MPa. Para la presión de 100 MPa se observa a partir de los resultados de la Tabla 5.5 que la estructura que prevalece es la tipo I.

Cabe mencionar que en el cálculo de la presión siempre es difícil obtener un valor preciso en el caso de sólidos, debido a que la presión se calcula a partir del virial. Por esta razón, resulta conveniente hacer simulaciones NPT con las presiones obtenidas en las simulaciones NVT de esta sección y a 100 MPa, para verificar si efectivamente es posible la existencia de hidratos II a estas presiones. Este último punto se analiza en la siguiente sección.

## 6.2. Simulaciones NPT

La presión a la cual se cree que existe la estructura II para los hidratos de metano, según Chou y col. [11] es de aproximadamente 100 MPa. De los resultados de la sección anterior se encontró que existen hidratos de metano con estructura II para presiones de aproximadamente 151 y 170 MPa con ocupaciones del 95 % y 100 % de las cavidades chicas, respectivamente. Se hicieron simulaciones NPT para estas dos condiciones de composición y presión. Adicionalmente, se hicieron simulaciones NPT a la presión de 100 MPa, con un 95 % y 100 % de ocupación de las cavidades chicas. En todos los casos se utilizó la misma masa del termostato de la sección anterior.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el Capítulo 5, para simulaciones NPT de hidratos de metano I, las masas del barostato que permitieron la equilibración del sistema y mantener la estructura del hidrato durante el tiempo de la simulación representan entre un 7.9 % y un 15.8 % de la masa total del sistema. Por esta razón se utilizaron masas de barostato cuyos valores se encuentren en este intervalo para las simulaciones NPT de hidratos con estructura II que se muestran en las Tablas 6.2 y 6.3. Las masas del barostato en cada simulación

---

representan el 10 % de la masa total de cada sistema.

Simulación	$M_v^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$\rho^d$
CH <sub>4</sub> -s2-NPT-95 %	2258	±	±	±	±	±
CH <sub>4</sub> -s2-NPT-100 %	2268	-41.8 ± 0.07	-46.7 ± 0.08	-0.14 ± 0.0009	-2.4 ± 0.005	0.908 ± 0.0007

<sup>a</sup>uma/Å<sup>4</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>gr/cm<sup>3</sup>.

Tabla 6.2: Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH<sub>4</sub> II a 298 K y presiones resultantes de las simulaciones NVT

Simulación	$M_v^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$\rho^d$
CH <sub>4</sub> -s2-NPT-95 %	2258	-41.8 ± 0.08	-46.4 ± 0.08	-0.13 ± 0.0007	-2.3 ± 0.008	0.897 ± 0.001
CH <sub>4</sub> -s2-NPT-100 %	2268	-41.7 ± 0.05	-46.5 ± 0.06	-0.14 ± 0.0008	-2.4 ± 0.004	0.898 ± 0.002

<sup>a</sup>uma/Å<sup>4</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>gr/cm<sup>3</sup>.

Tabla 6.3: Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH<sub>4</sub> II a 298 K y 100 MPa

En la Tabla 6.2 la simulación CH<sub>4</sub>-s2-NPT-95 % no logró concluirse debido a que suceden fluctuaciones muy grandes en el volumen ocasionando indeterminaciones en algunas variables. El hecho de que esta simulación muestre grandes diferencias con respecto a los resultados de la simulación NVT de la Tabla 6.1 se debe posiblemente a que la simulación NVT no terminó de equilibrarse en el tiempo establecido, prueba de ello es el valor de la desviación estándar para la energía  $U$ , por lo que eventualmente la presión se alejará del valor promedio de 151 MPa y el hidrato desaparecerá. Por esta razón cuando se hace una simulación NPT y se intenta mantener el hidrato bajo la presión de 151 MPa resulta imposible controlar las fluctuaciones del volumen de la caja de simulación y mantener la estructura del hidrato.

En la Tabla 6.2, para la simulación con un 100 % de ocupación de todas las cavidades se mantuvo la estructura del hidrato lo cual se confirmó a través del cálculo de las RDF, VACF y MSD para las moléculas del enrejado.

En el caso de las simulaciones a 100 MPa, indicadas en la Tabla 6.3, se observa que la

---

densidad disminuye con respecto a la simulación de la Tabla 6.2; mientras las otras propiedades permanecen muy similares. En las dos simulaciones de la Tabla 6.3 se logró conservar el enrejado del hidrato de acuerdo a sus RDF, VACF y MSD.

Finalmente, se puede concluir que el metano a temperatura ambiente es capaz de estabilizar la estructura II en un intervalo de presiones entre los 100 MPa, reportados por Chou y col. [11] y los 170 MP a con al menos un 95 % de las cavidades chicas ocupadas y el 100 % de las cavidades grandes ocupadas.

---

## Capítulo 7

# Hidratos simples de metano y dióxido de carbono II a 273 K

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo particularmente existen dos condiciones de presión y temperatura en donde se desea analizar la estabilidad de los hidratos II: el punto experimental donde se ha determinado un cambio de estructura de I a II para hidratos de metano, cuestión analizada en el capítulo anterior, y las condiciones analizadas teóricamente por van Klaveren y col. [57] quienes sugieren la posibilidad de hidratos simples tipo II de metano y de dióxido de carbono con cavidades grandes doblemente ocupadas.

En el trabajo de van Klaveren y col. [57] se estudió la ocupación de las cavidades grandes del hidrato II por dos moléculas de nitrógeno. Como parte de su trabajo estos autores también incrementaron el tamaño del parámetro  $\sigma_{NN}$  (3.31 Å) para el modelo del potencial intermolecular del nitrógeno hasta en un 10% y observaron que aún era posible la estabilidad del hidrato. Por lo anterior, los autores sugieren que huéspedes con diámetros de hasta 3.6 Å y posiblemente mayores, como el metano y dióxido de carbono, pueden ocupar doblemente las cavidades grandes de los hidratos II. Sin embargo, en su trabajo van Klaveren y col. [57] no utilizan un potencial intermolecular apropiado para el metano y el dióxido de carbono, sino que hacen su estudio con un potencial para el nitrógeno el cual ha sido modificado en el valor de  $\sigma_{NN}$ , quedando pendiente hacer un estudio con un potencial apropiado para los

---

huespedes.

Durante mucho tiempo se consideró que la estructura II era formada sólo por huéspedes demasiado grandes para introducirse en las cavidades de la estructura I. Sin embargo, Davidson y col. [12] mostraron que moléculas demasiado pequeñas para estabilizar las cavidades grandes de la estructura I ó II, podían formar hidratos con estructura II. Esto se debe a que la fracción de cavidades chicas en la celda unitaria de la estructura II es mayor que en la I. Por lo tanto, moléculas ó átomos con diámetros cercanos a 4 Å como el N<sub>2</sub>, Ar y Kr pueden formar hidratos II al estabilizar una gran fracción de sus cavidades chicas. Los diámetros efectivos moleculares del metano (4.36 Å) y del dióxido de carbono (5.12 Å) son 6.3% y 24.8 %, respectivamente, más grandes que el del N<sub>2</sub>, por lo cual cabe la posibilidad de esperar principalmente hidratos de metano tipo II.

En la Tabla 4.2 se muestra que los hidratos de metano sólo existen con estructura I. Sin embargo, la diferencia tan pequeña que existe entre la razón de diámetros del metano y las cavidades de la estructura II con respecto a la razón de diámetros del nitrógeno y las cavidades de la estructura II, indica la factibilidad de que el metano forme la estructura II como en el caso del nitrógeno. Al hacer esta misma comparación entre los valores del nitrógeno y el dióxido de carbono para las cavidades de la estructura II se observa que los valores son muy diferentes entre ambas especies, por lo cual sería muy improbable encontrar hidratos de dióxido de carbono con estructura II.

En este capítulo se usaron simulaciones NVT y NPT para confirmar desde un punto de vista teórico si a las condiciones de temperatura de van Klaveren y col. [57] es posible la doble ocupación de las cavidades grandes de hidrato II por moléculas de metano ó de dióxido de carbono. Para esto se usaron los potenciales intermoleculares descritos en el Capítulo 3. Estos potenciales proporcionan una predicción confiable de las propiedades termofísicas y estructurales así como del equilibrio líquido-vapor de las especies huésped. Adicionalmente, se analizó la factibilidad de hidratos de metano y de dióxido de carbono con una simple ocupación de las cavidades probando además, diferentes grados de ocupación de las cavidades del hidrato y su efecto en la estabilidad del mismo.

---

---

## 7.1. Doble ocupación

Primeramente fue necesario construir la celda de simulación. Esta consta de un arreglo de 2x2x2 celdas unitarias de hidrato II. Este tamaño de celda permite monitorear distorsiones en el hidrato a un razonable costo computacional. Posteriormente, se optimizaron los termostatos a una temperatura de 273 K. Los resultados de estas optimizaciones fueron presentados en el Capítulo 5, obteniéndose una masa del termostato  $M_s$  de 7.3 y una de 1.9 kJ·ps<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>, para el metano y dióxido de carbono, respectivamente. Una vez optimizadas las masas del termostato fue posible probar la posibilidad de la doble ocupación de las cavidades grandes de la estructura II. Para ello se colocaron las moléculas huésped alrededor del centro de la cavidad, con 3 Å de distancia entre los centros de masa de ambas moléculas, de acuerdo a lo indicado por van Klaveren y col. [57]. Los detalles de las simulaciones como tiempo de equilibración, muestreo y producción, etc. son los que se usaron en el Capítulo 5 para las optimizaciones de los termostatos.

Sin embargo, las simulaciones con doble ocupación de las cavidades grandes no funcionaron desde las primeras iteraciones. Esto se debió a que la energía huésped-huésped tomó un valor positivo muy grande debido a la fuerte repulsión que se origino al estar las dos moléculas huésped demasiado cerca. Se probó además una distancia de separación de 3.3 Å entre las moléculas huésped; no obstante, se presentaron los mismos problemas.

Debido a que no fue viable la doble ocupación de las cavidades grandes, se planteó la posibilidad de la existencia de la estructura II a la temperatura de 273 K pero con solo una molécula huésped por cavidad. En las siguientes secciones se muestran los resultados tanto para el metano como para el dióxido de carbono.

## 7.2. Simple ocupación

### 7.2.1. Metano

Se hicieron simulaciones NVT con la estructura II para el metano con diferente grado de ocupación de las cavidades chicas, desde un 50 % hasta un 100 % de ocupación, manteniendo

---

---

un 100 % de ocupación en las cavidades grandes. En todas las cavidades se mantuvo sólo una molécula huésped de metano, localizada en el centro de la cavidad.

Los detalles bajo los cuales se desarrollaron estas simulaciones NVT fueron similares a las listadas en el Capítulo 5, usando la masa del termostato obtenida en ese capítulo para la temperatura de 273 K.

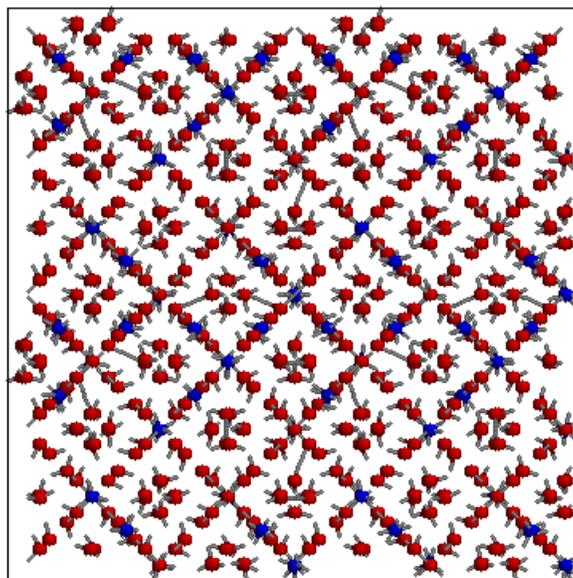
Las Figuras 7.1(a) y (b) muestran las 8 celdas unitarias al inicio y final de la simulación, respectivamente, con el 50 % de sus cavidades chicas vacías. En estas figuras las moléculas de agua tienen al oxígeno representado con una esfera de color rojo, mientras que la representación del carbono del metano es una esfera de color azul. Los hidrógenos para los dos tipos de moléculas tienen forma de cilindros de color gris. Se observa que la estructura ordenada del hidrato de la Figura 7.1(a) desaparece al final de la simulación, como se aprecia en la Figura 7.1(b). Las moléculas de metano se han salido de las cavidades ante la destrucción de éstas y se encuentran principalmente en los costados de la caja de simulación. Un comportamiento similar ocurre para la ocupación del 75 %.

En las Figuras 7.2(a) y (b) se observa a un hidrato con el 100 % de ocupación para los dos tipos de cavidades al inicio y final de la simulación, respectivamente. Al hacer una comparación de ambas figuras es posible observar que el hidrato se mantiene durante la simulación, como se aprecia en la Figura 7.2(b). En los casos de las ocupaciones del 85 % y 95 % se obtienen resultados similares a los de las Figuras 7.2(a) y (b).

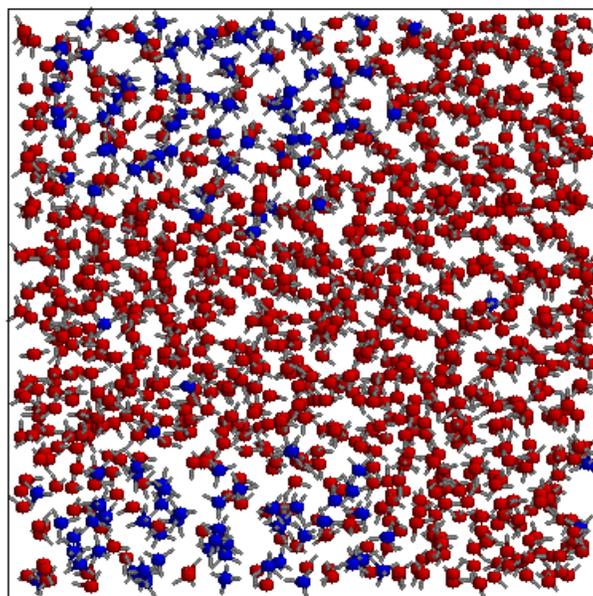
A continuación en la Tabla 7.1 se indican las propiedades termofísicas para las diferentes simulaciones NVT a 273 K. Se observa que la energía potencial total es mayor para las simulaciones  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-273-50 \%}$  y  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-273-75 \%}$ , coincidiendo con la destrucción del enrejado, y va disminuyendo conforme aumenta el grado de ocupación de las cavidades obteniéndose el menor valor para la simulación  $\text{CH}_4\text{-s2-NVT-273-100 \%}$ . Se observa además que la presión que se obtiene para esta simulación es más cercana a los 100 MPa en donde van Klaveren y col. [57] hicieron su estudio teórico y suponen que pueden existir hidratos de metano II con cavidades grandes doblemente ocupadas.

Para la simulación con un 85 % de ocupación se presentan desviaciones estándar considerables en sus propiedades aún cuando se mantuvo la estructura del hidrato durante toda la

---

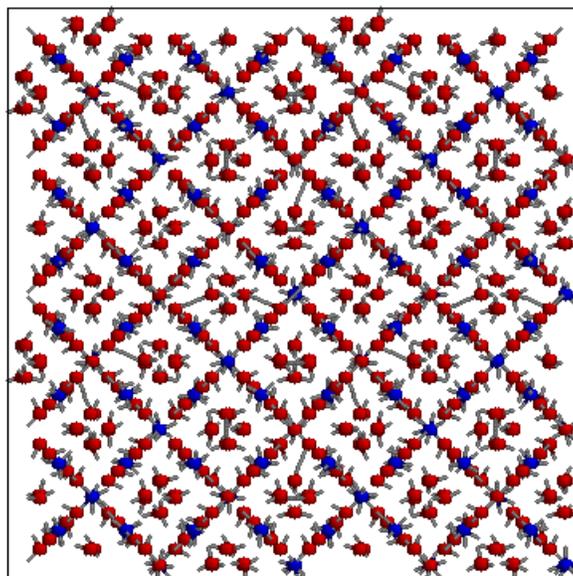


(a) Inicio de la simulación

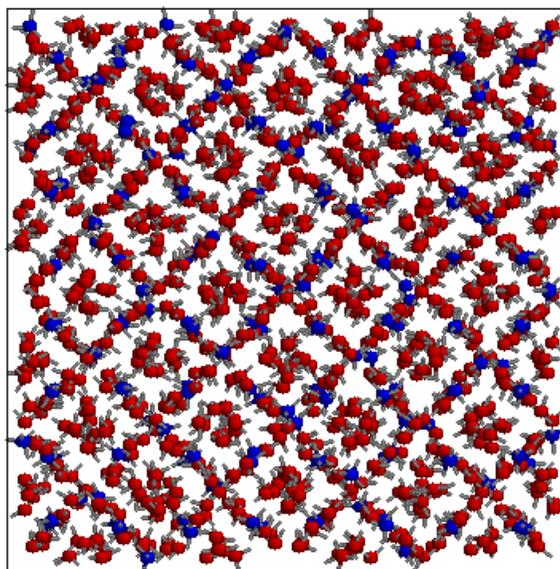


(b) Final de la simulación

Figura 7.1: Configuración de hidratos de  $\text{CH}_4$  II a 273 K con un 50% de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT



(a) Inicio de la simulación



(b) Final de la simulación

Figura 7.2: Configuración de hidratos de  $\text{CH}_4$  II a 273 K con un 100 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT

simulación. En general, las desviaciones estándar de las propiedades termodinámicas para las simulaciones con 50 % , 75 % y 85 % de ocupación son mayores a las obtenidas en las otras dos simulaciones.

Por otra parte, las energías son menores en el caso de las simulaciones donde se mantiene el hidrato con respecto a las simulaciones donde este desaparece, a excepción de la energía  $U_{uu}$ . Esto indica que en el hidrato los huéspedes no están ligados a las moléculas de agua de alrededor y su rotación es menos obstaculizada que en el caso donde el hidrato desaparece. Este último resultado coincide con el comportamiento reportado por Fujii y col. [16] en su estudio de hidratos de benceno tipo II.

Simulación	$U^a$	$U_{ww}^b$	$U_{uu}^b$	$U_{wu}^b$	$P^c$
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-273-50 %	-38.3 ± 0.06	-41.9 ± 0.12	-0.33 ± 0.0398	-0.6 ± 0.104	64.4 ± 7.6
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-273-75 %	-37.7 ± 0.07	-41.9 ± 0.19	-0.41 ± 0.0867	-0.9 ± 0.215	152.1 ± 16.4
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-273-85 %	-42.9 ± 0.13	-47.4 ± 0.14	-0.11 ± 0.0009	-2.2 ± 0.007	62.8 ± 7.3
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-273-95 %	-42.6 ± 0.03	-47.4 ± 0.04	-0.13 ± 0.0007	-2.3 ± 0.005	93.7 ± 4.3
CH <sub>4</sub> -s2-NVT-273-100 %	-42.5 ± 0.03	-47.4 ± 0.04	-0.14 ± 0.0002	-2.4 ± 0.004	98.8 ± 3.0

<sup>a</sup>kJ/mol mezcla. <sup>b</sup>kJ/mol agua. <sup>c</sup>MPa.

Tabla 7.1: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CH<sub>4</sub> II a 273 K

En la Figura 7.3 se muestran las funciones de distribución radial para las simulaciones de la Tabla 7.1. En el caso de las simulaciones con el 50 % y 75 % de ocupación se observa que sus funciones de distribución radial se asemejan más a las de un líquido, lo cual confirma la destrucción del enrejado. Para las otras simulaciones las RDF indican que el enrejado se mantiene durante la simulación. Además, la diferencia de alturas en el primer pico de la función  $g_{OO}(r)$  en la Figura 7.3 indica que existe una mayor interacción entre los oxígenos de la simulación CH<sub>4</sub>-s2-NVT-273-100 % que en los de la simulación CH<sub>4</sub>-s2-NVT-273-50 %.

En las Figuras 7.4 y 7.5 se comparan las VACF y MSD, respectivamente, de las moléculas del enrejado para las simulaciones de la Tabla 7.1. El comportamiento de las VACF y MSD para las simulaciones con un 50 % y 75 % de ocupación se asemeja al esperado en un líquido,

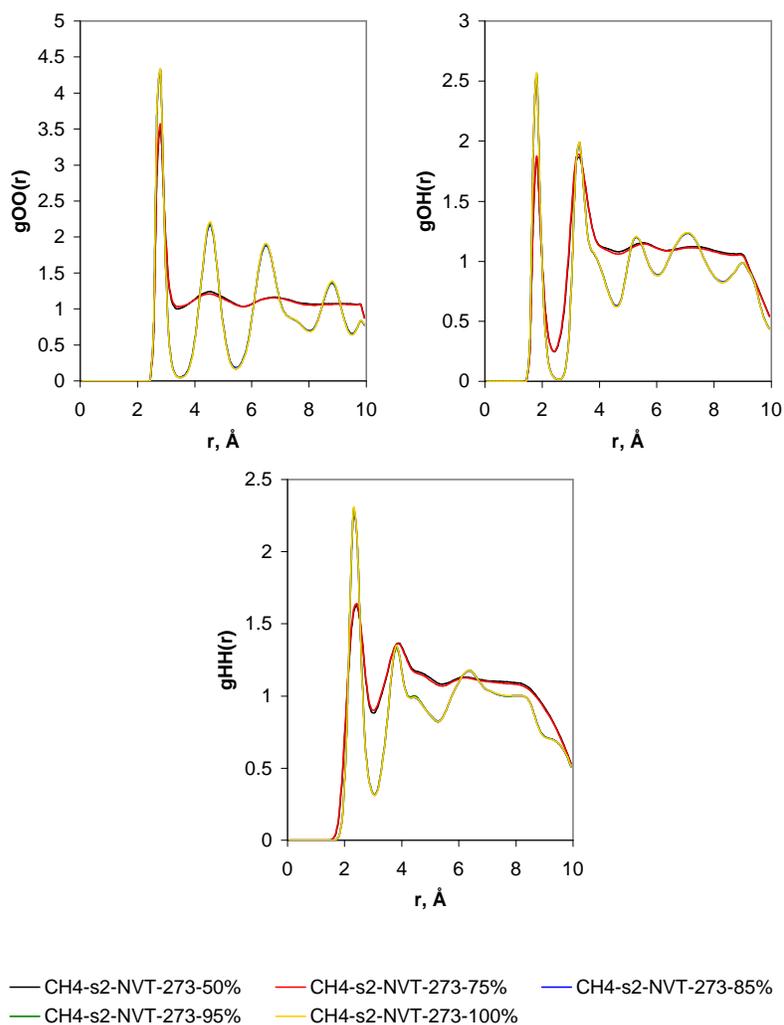


Figura 7.3:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de  $\text{CH}_4$  II a 273 K con diferente grado de ocupación

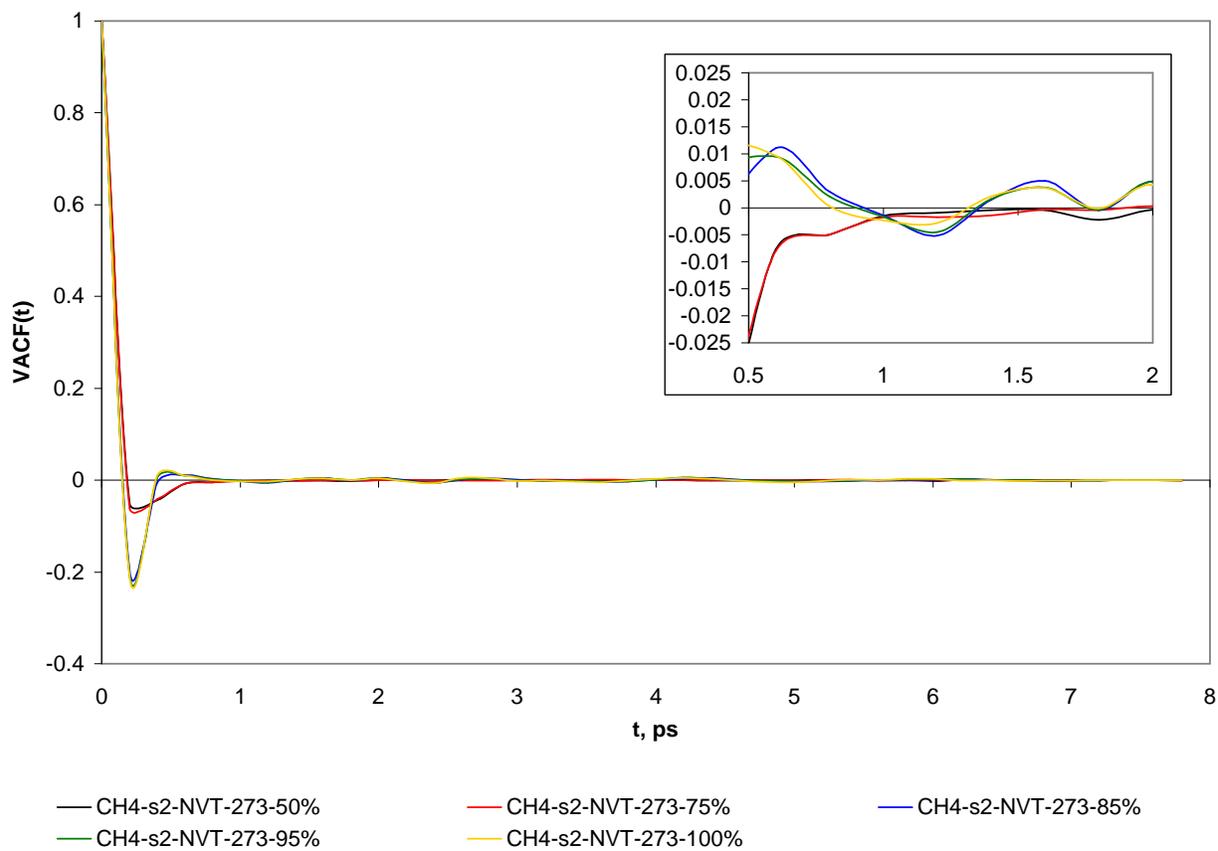


Figura 7.4: VACF del enrejado de hidratos de  $\text{CH}_4$  II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT

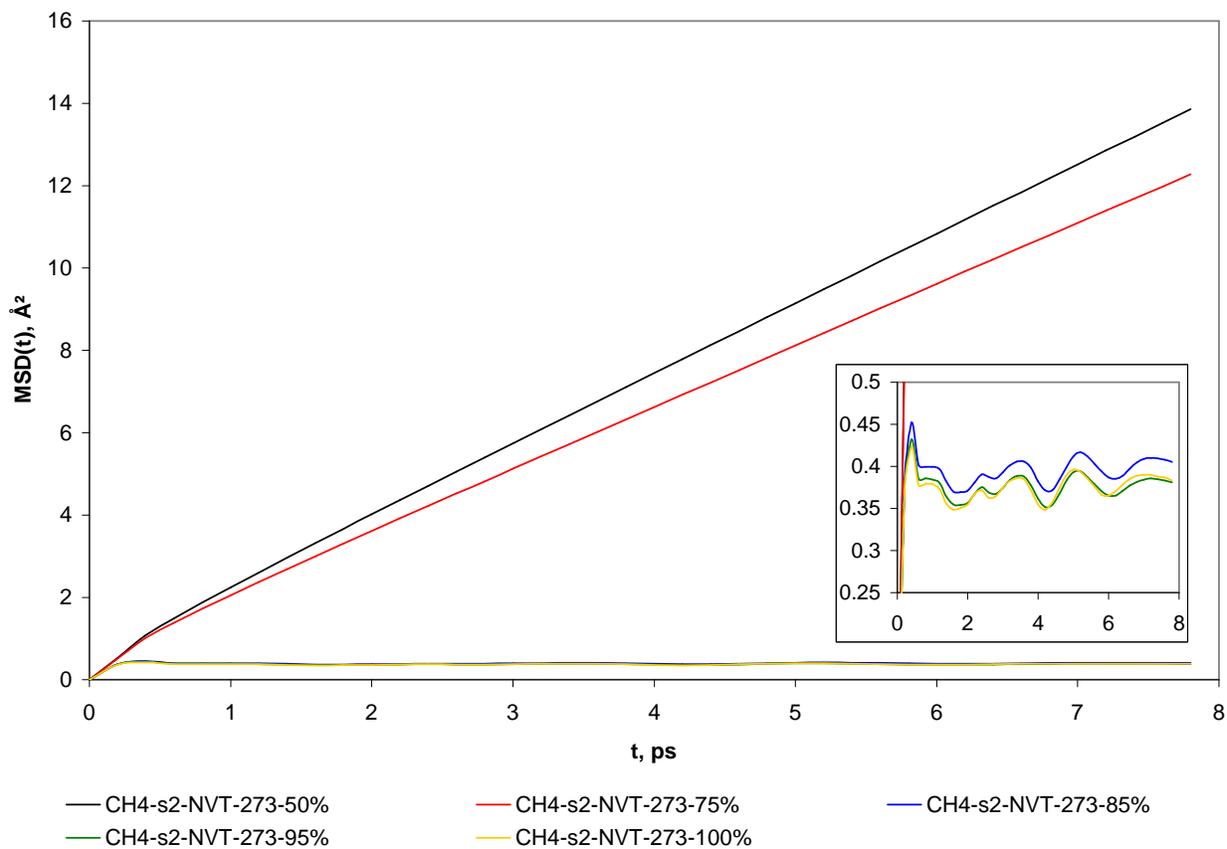


Figura 7.5: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de CH<sub>4</sub> II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT

mientras que para las otras simulaciones el comportamiento es similar al de una fase sólida.

Debido a que el cálculo de la presión a través del teorema del virial presenta imprecisiones cuando se aplica a fases condensadas, se hicieron simulaciones NPT que validaran de alguna manera los resultados obtenidos con las simulaciones NVT.

Se hicieron simulaciones NPT para los hidratos con ocupaciones del 95 % y 100 % a 273 K con las respectivas presiones que resultaron de las simulaciones NVT.

Las masas del barostato representan en todas las simulaciones el 10 % de la masa total sistema. Este valor fue inferido a partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 5 para los hidratos I.

Los resultados de las simulaciones CH<sub>4</sub>-s2-NPT-95 % y CH<sub>4</sub>-s2-NPT-100 % se muestran en la Tabla 7.2. En esta tabla se observa que para ambas simulaciones las propiedades termofísicas son similares a las obtenidas durante las simulaciones NVT de la Tabla 7.1. El cálculo de las RDF, VACF y MSD para las moléculas del enrejado de estas simulaciones confirmaron que se conservó la estructura del hidrato.

Simulación	$M_v^a$	$U^b$	$U_{ww}^c$	$U_{uu}^c$	$U_{wu}^c$	$\rho^d$
CH <sub>4</sub> -s2-NPT-95 %	2258	-42.6 ± 0.03	-47.4 ± 0.04	-0.13 ± 0.0003	-2.3 ± 0.004	0.904 ± 0.0007
CH <sub>4</sub> -s2-NPT-100 %	2268	-42.6 ± 0.05	-47.5 ± 0.06	-0.14 ± 0.0004	-2.4 ± 0.004	0.908 ± 0.0004

<sup>a</sup>uma/Å<sup>4</sup>. <sup>b</sup>kJ/mol mezcla. <sup>c</sup>kJ/mol agua. <sup>d</sup>gr/cm<sup>3</sup>.

Tabla 7.2: Resultados de simulaciones NPT para hidratos de CH<sub>4</sub> II a 273 K y presiones resultantes de las simulaciones NVT

### 7.2.2. Dióxido de carbono

Para los hidratos de dióxido de carbono II también se probaron diferentes grados de ocupación de las cavidades chicas, manteniendo las cavidades grandes con un 100 % de ocupación, a una temperatura de 273 K.

Primeramente se hicieron simulaciones NVT en donde se utilizó la masa del termostato obtenida en el Capítulo 5. Los detalles de las simulaciones como tiempos de equilibración,

producción y muestreo son los listados al inicio de dicho capítulo. La celda de simulación consta de un arreglo de 2x2x2 celdas unitarias de hidrato II y su construcción se mencionó en el Capítulo 4. El potencial intermolecular del dióxido de carbono fue descrito en el Capítulo 3 y las moléculas huésped se localizaron en el centro de las cavidades.

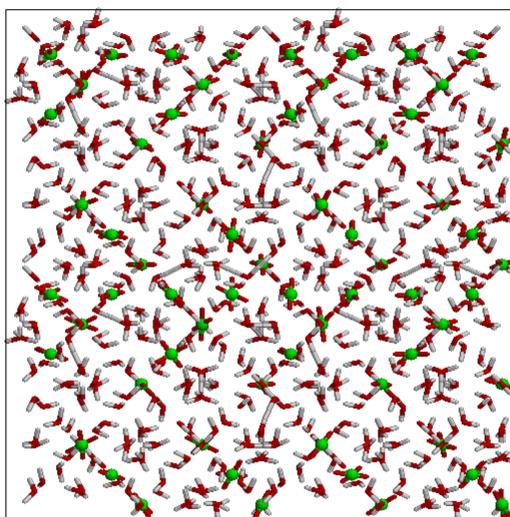
En la Figura 7.6 se observa como cambia la configuración de un hidrato de dióxido de carbono desde el inicio de la simulación hasta el final de ésta. Las moléculas de agua tienen representado tanto al oxígeno como al hidrógeno en forma cilíndrica. Los oxígenos son de color rojo y los hidrógenos de color gris. Para las moléculas de dióxido de carbono se representaron los oxígenos como cilindros rojos, mientras los carbonos son esferas de color verde. En esta figura, las cavidades grandes están todas ocupadas y sólo se tiene un 50 % de ocupación de las cavidades chicas. Es posible observar que las cavidades están destruidas al término de la simulación y las moléculas de dióxido de carbono se encuentran dispersas en los costados de la caja de simulación.

Para el caso cuando se tienen tanto las cavidades chicas como grandes totalmente ocupadas, las configuraciones del hidrato al inicio y al final de la simulación se muestran en la Figura 7.7. De la misma manera a lo que ocurrió en la figura anterior, el hidrato no conserva sus cavidades ni a sus huéspedes dentro de ellas, como se aprecia en la Figura 7.7(b).

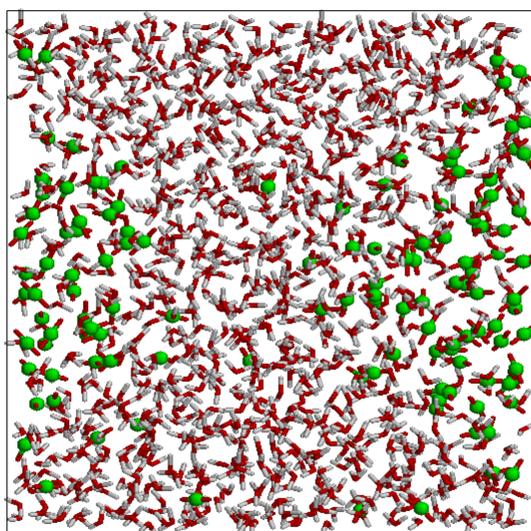
Los resultados de las simulaciones NVT con diferente grado de ocupación se indican en la Tabla 7.3.

Simulación	$U^a$	$U_{ww}^b$	$U_{uu}^b$	$U_{wu}^b$	$P^c$
CO <sub>2</sub> -s2-NVT-273-50 %	-38.8 ± 0.05	-41.8 ± 0.10	-0.67 ± 0.06	-0.8 ± 0.11	17.8 ± 6.3
CO <sub>2</sub> -s2-NVT-273-75 %	-38.4 ± 0.04	-41.9 ± 0.10	-0.92 ± 0.10	-1.1 ± 0.17	101.5 ± 6.1
CO <sub>2</sub> -s2-NVT-273-85 %	-38.2 ± 0.04	-41.9 ± 0.11	-0.99 ± 0.11	-1.3 ± 0.18	143.5 ± 6.4
CO <sub>2</sub> -s2-NVT-273-95 %	-38.0 ± 0.05	-42.0 ± 0.14	-1.11 ± 0.15	-1.3 ± 0.24	187.3 ± 7.6
CO <sub>2</sub> -s2-NVT-273-100 %	-37.9 ± 0.03	-42.0 ± 0.11	-1.14 ± 0.13	-1.4 ± 0.22	208.6 ± 7.7
<sup>a</sup> kJ/mol mezcla. <sup>b</sup> kJ/mol agua. <sup>c</sup> MPa.					

Tabla 7.3: Resultados de simulaciones NVT para hidratos de CO<sub>2</sub> II a 273 K

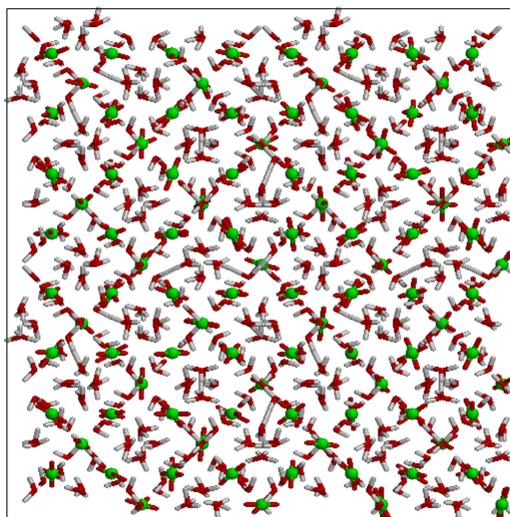


(a) Inicio de la simulación

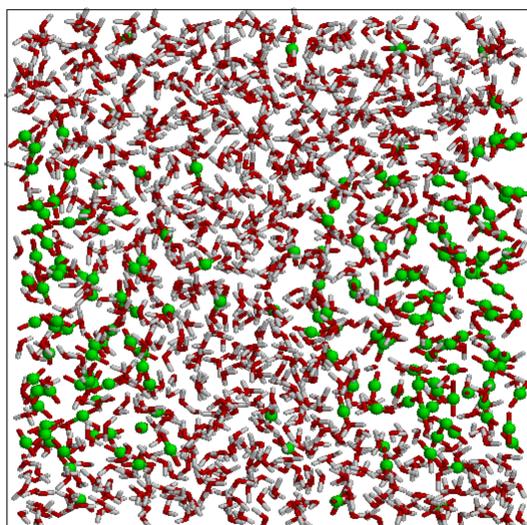


(b) Final de la simulación

Figura 7.6: Configuración de hidratos de  $\text{CO}_2$  II a 273 K con un 50 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT



(a) Inicio de la simulación



(b) Final de la simulación

Figura 7.7: Configuración de hidratos de  $\text{CO}_2$  II a 273 K con un 100 % de sus cavidades chicas ocupadas para simulaciones NVT

---

En todas las simulaciones es posible observar que las energías, a excepción de  $U$ , disminuyen conforme se aumenta el grado de ocupación de las cavidades. No obstante, en ningún caso fue posible obtener hidratos con sus cavidades ocupadas al término de las simulaciones y siempre se obtuvieron configuraciones semejantes a las mostradas en las Figuras 7.6 y 7.7.

En la Figura 7.8 se muestran las funciones de distribución radial del enrejado para las simulaciones de la Tabla 7.3. En todos los casos las RDF se comportan de forma parecida a un líquido al presentar picos muy suaves después de un primer pico que no llega a tocar el eje de las abscisas.

Las VACF que resultan para las simulaciones de la Tabla 7.3 se comparan en la Figura 7.9. Al igual que como sucede con las RDF, el comportamiento observado para las VACF del enrejado se asemeja al de un líquido en todas las simulaciones al no presentarse muchas oscilaciones después del primer mínimo.

La Figura 7.10 muestra las funciones MSD para los átomos de oxígeno del enrejado obtenidos para las simulaciones de la Tabla 7.3. En todas las simulaciones se observa un crecimiento lineal de las MSD denotando que el enrejado del hidrato es destruido durante la simulación.

Finalmente, al observar que ninguna simulación NVT logró mantener la estructura del hidrato, no se hicieron simulaciones NPT para los hidratos de dióxido de carbono II a 273 K.

Aún cuando van Klaveren y col. [57] suponen que pueden existir hidratos simples de metano y dióxido de carbono II con sus cavidades grandes doblemente ocupadas a 273 K, en este capítulo no fue posible demostrar tal suposición. No obstante, al inicio de este capítulo mediante simulaciones NVT y NPT fue posible la existencia de hidratos de metano II con una molécula huésped por cavidad a 273 K.

---

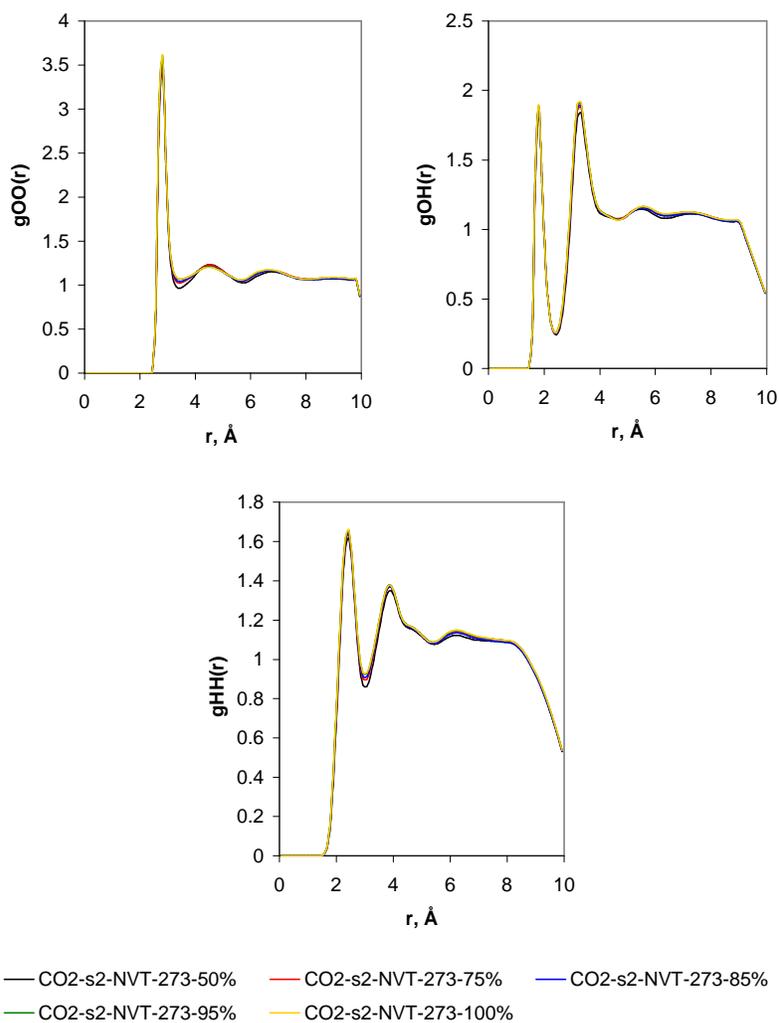


Figura 7.8:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$  para simulaciones NVT de hidratos de  $\text{CO}_2$  II a 273 K con diferente grado de ocupación

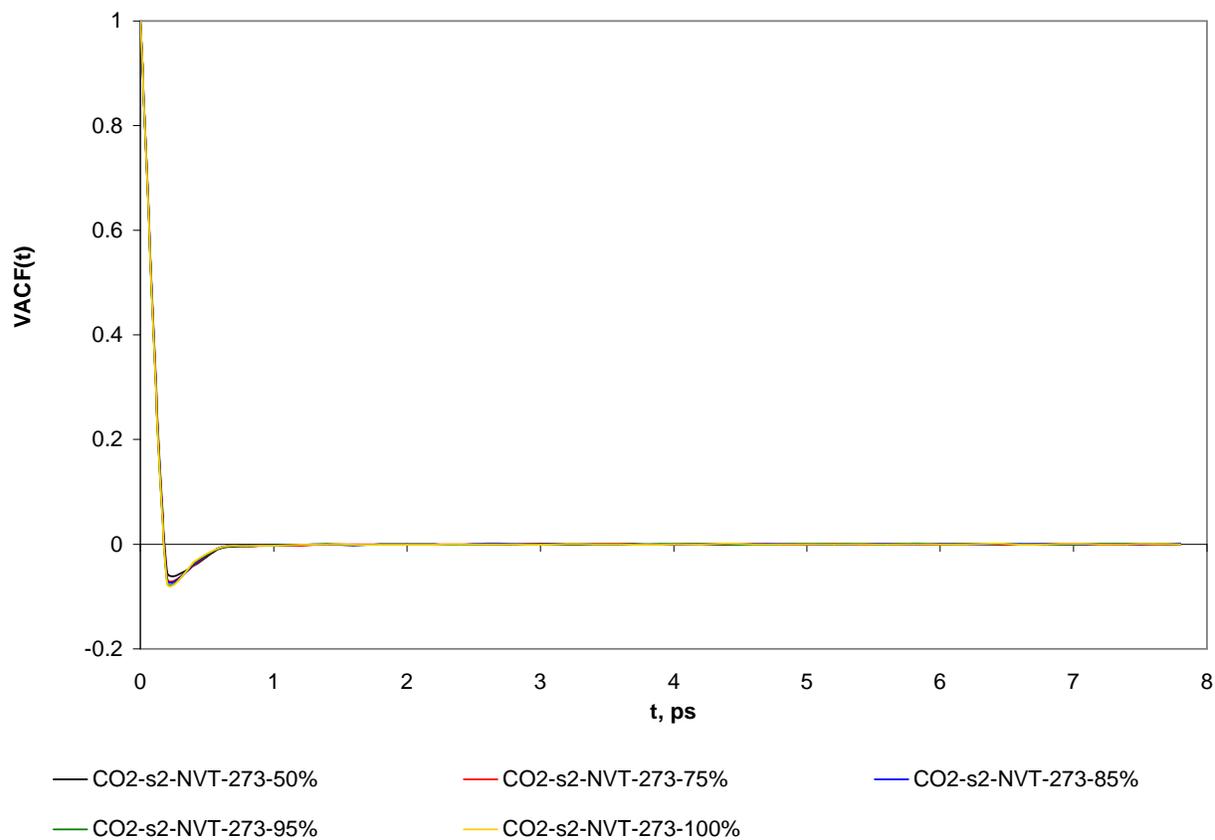


Figura 7.9: VACF del enrejado de hidratos de  $\text{CO}_2$  II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT

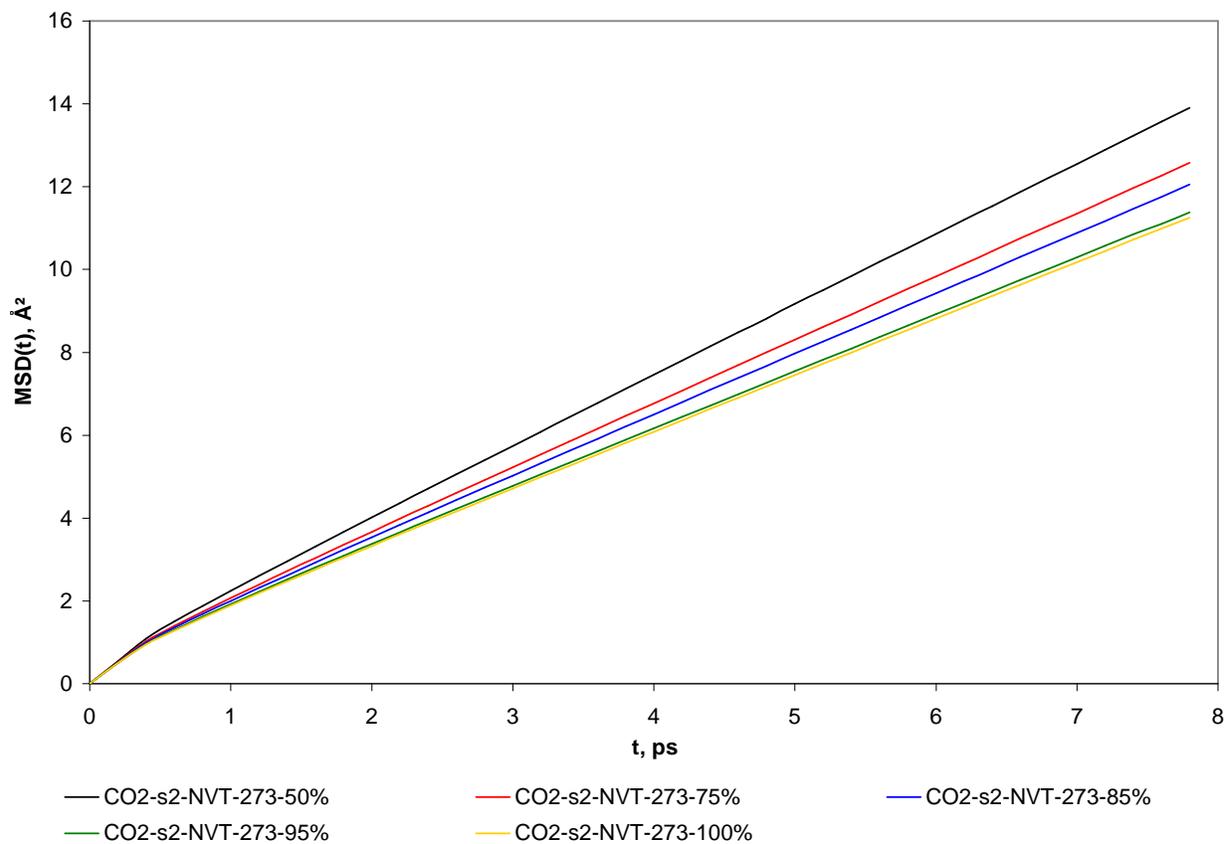


Figura 7.10: MSD de los óxigenos del enrejado de hidratos de  $\text{CO}_2$  II a 273 K con diferente grado de ocupación para simulaciones NVT

# Capítulo 8

## Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se analizó la existencia de hidratos tipo II para huéspedes que experimentalmente sólo se conocen forman estructuras tipo I, mediante el uso de simulaciones de Dinámica Molecular (DM). Particularmente se analizaron los casos de hidratos simples de metano y dióxido de carbono debido a que se han reportado imprecisiones en el tipo de estructura que forman a presiones cercanas a los 100 MPa [11, 57].

Durante el desarrollo del trabajo se presentaron dos inconvenientes: la asignación de protones para la estructura inicial del hidrato y el ajuste de las masas del termostato y barostato. Estas masas son parámetros que permiten controlar la temperatura y presión, respectivamente, en las simulaciones de DM. Una correcta configuración inicial del hidrato es esencial para comenzar las simulaciones, mientras que una adecuada elección de las masas del termostato y barostato repercute en la rapidez con que se logra controlar las fluctuaciones de la temperatura y presión durante la simulación, respectivamente.

Se propuso entonces un algoritmo para asignar los protones del enrejado y así obtener una configuración inicial del hidrato, la cual cumpla con las reglas del hielo. Este algoritmo está basado en una metodología propuesta por Rahman y Stillinger [42] para el modelo del hielo Ih.

Por otra parte, las masas del termostato y barostato si bien no son parámetros cuyo valor deba optimizarse rigurosamente, si necesitan ser ajustados empíricamente de tal forma que se permita la equilibración del sistema. Se propusieron entonces, varios criterios que deben

---

seguirse para asegurar la convergencia en la simulación. El éxito de estos criterios fueron corroborados con la reproducción de simulaciones reportadas en la literatura para hidratos simples tipo I de metano y dióxido de carbono [9].

Se estudiaron principalmente dos condiciones de temperatura: 298 y 273 K. La primera temperatura obedece a que bajo esta condición existen incertidumbres sobre la posible estructura que tiene el hidrato de metano [11] y la segunda temperatura se debe a que existe un estudio teórico [57], donde se sugiere la existencia de hidratos de metano y dióxido de carbono tipo II, aún cuando experimentalmente no se han reportado este tipo de hidratos.

Para la temperatura de 298 K se observó que los hidratos de metano tipo II se mantienen con una estructura ordenada durante todo el tiempo que duraron las simulaciones, siempre y cuando la ocupación de sus cavidades grandes sea del 100% y se tenga al menos una ocupación del 95% en las cavidades chicas. La estructura tipo II es energéticamente más estable que la tipo I y ocurre a presiones entre 100 ó 170 MPa a una temperatura de 298 K.

Para la temperatura de 273 K se pretendió comprobar la existencia de la doble ocupación de las cavidades grandes como lo sugirieron van Klaveren y col. [57]; sin embargo, no se logró la convergencia de las simulaciones ni para el metano ni para el dióxido de carbono. Por esta razón se probó con una sola molécula huésped por cavidad.

Con respecto a los hidratos de metano tipo II a 273 K, estos requieren de una ocupación de al menos un 95% de las cavidades chicas y el 100% de las cavidades grandes para asegurar una estructura ordenada durante el transcurso de la simulación. Al comparar los resultados de la estructura tipo II con los obtenidos para la tipo I se observa que la tipo II ocurre a mayor presión y con una menor energía.

En el caso de los hidratos de dióxido de carbono tipo II a 273 K no se logró en ninguna de las simulaciones conservar la estructura del hidrato.

En los resultados que se monitorearon para cada una de las simulaciones de los hidratos de metano o dióxido de carbono se observó de manera general, que la destrucción del enrejado del hidrato venía acompañada de un claro aumento en la presión así como en las energías potenciales total, enrejado-enrejado y enrejado-huésped; mientras que la energía potencial huésped- huésped disminuía como resultado de la desaparición de las cavidades. Adicional-

---

---

mente, las funciones de distribución radial (RDF), las funciones de autocorrelación de la velocidad (VACF) y el desplazamiento cuadrado medio (MSD) de las moléculas del enrejado mostraron similitudes en su forma a las esperadas para un líquido cuando las simulaciones resultaban en una desaparición del enrejado. En los casos donde se logró la existencia del hidrato se observó además que mientras mayor era la ocupación de las cavidades menor era la energía potencial total.

En el futuro las posibles alternativas a estudiar son: la determinación de los espectros vibracionales para las moléculas del enrejado y huéspedes por medio de DM, los cuales pueden ser comparados posteriormente con los que se quisieran obtener experimentalmente por técnicas espectroscópicas para de esta manera conocer aún mas de la estructura y dinámica de los hidratos; la comprobación de que la estructura II obtenida en este trabajo no es metaestable, es decir poder simular un cambio de fase de II a I y viceversa; y por último realizar simulaciones NPT no isotrópicas, es decir permitir la distorsión desigual de cada uno de los lados de la caja de simulación para ver si esta conserva su simetría cúbica o cambia a otra.

Finalmente, la simulación molecular permitió analizar datos experimentales que contienen incertidumbres por que su exacta medición aún resulta difícil de hacer, y de igual manera permitió sugerir nuevas condiciones donde se pueden realizar los experimentos. Si se pudieran comprobar experimentalmente los resultados obtenidos en este trabajo, es decir la posibilidad de que ocurran hidratos de metano y dióxido de carbono en hidratos tipo II, los resultados se podrían aplicar en las situaciones donde lo que se prefiere es favorecer la formación de hidratos, como son los siguientes ejemplos: utilizar los hidratos como medio de transporte de gas natural a través de grandes distancias [48] y separación del dióxido de carbono de gases de combustión [55]. De esta manera, al contener mayor cantidad de gas un hidrato tipo II que un tipo I, se buscaría conocer las condiciones termodinámicas en las que el hidrato tipo II existe para favorecer estas condiciones y lograr una mayor cantidad de gas almacenado en el hidrato.

---

# Bibliografía

- [1] *International Tables for Crystallography*, 5a ed., vol. A. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [2] ALLEN, M., Y TILDESLEY, D. *Computer simulation of liquids*, 1a ed. Oxford University Press, 1987.
- [3] ANDERSEN, H. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* 72, 4 (1980), 2384–2393.
- [4] BERENDSEN, H., POSTMA, J., GUNSTEREN, W., Y HERMANS, J. Interaction models for water in relation to protein hydration. In *Intermolecular Forces: Proceedings of the fourteenth Jerusalem symposium on quantum chemistry and biochemistry* (Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1981), B. Pullman, Ed., pp. 331–342.
- [5] BERNAL, J., Y FOWLER, R. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.* 1, 8 (1933), 515–547.
- [6] BRAVAIS, A. *Études cristallographiques*. Paris, 1866.
- [7] CAO, Z., TESTER, J., Y TROUT, B. Computation of the methane-water potential energy hypersurface via ab initio methods. *J. Chem. Phys.* 115, 6 (2001), 2550–2559.
- [8] CASTILLO-BORJA, F., Y VÁZQUEZ-ROMÁN, R. Presión de formación incipiente de hidratos tipo I y II. *Información Tecnológica* 12, 5 (2001), 109–116.

- 
- [9] CHIALVO, A., HOUSSA, M., Y CUMMINGS, P. Molecular dynamics study of the structure and thermophysical properties of model sI clathrate hydrates. *J. Phys. Chem. B* 106, 2 (2002), 442–451.
- [10] CHOU, I.-M., SHARMA, A., BURRUSS, R., HEMLEY, R., GONCHAROV, A., STERN, L., Y KIRBY, S. Diamond-anvil cell observations of a new methane hydrate phase in the 100-MPa pressure range. *J. Phys. Chem. A* 105, 19 (2001), 4664–4668.
- [11] CHOU, I.-M., SHARMA, A., BURRUSS, R., SHU, J., MAO, H.-K., HEMLEY, R., GONCHAROV, A., STERN, L., Y KIRBY, S. Transformations in methane hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 97, 25 (2000), 13484–13487.
- [12] DAVIDSON, D., HANDA, Y., RATCLIFFE, C., TSE, J., Y POWELL, B. The ability of small molecules to form hydrates of structure II. *Nature* 311 (1984), 142–143.
- [13] DHARMAWARDHANA, P., PARRISH, W., Y SLOAN, E. Experimental thermodynamic parameters for the prediction of natural gas hydrate dissociation conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, 4 (1980), 410–414.
- [14] DÍAZ, M., Y MUNTANER, A. R. *Química Física*, 1a ed., vol. I. Alhambra, 1972.
- [15] EWALD, P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.* 64 (1921), 253–287.
- [16] FUJII, K., ARATA, Y., TANAKA, H., Y NAKAHARA, M. Stabilization energies and rotational motions in clathrate hydrate of benzene studied by molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. A* 102, 16 (1998), 2635–2640.
- [17] GOLDSTEIN, H. *Classical Mechanics*, 1a ed. Addison-Wesley, 1950.
- [18] GUTT, C., ASMUSSEN, B., PRESS, W., JOHNSON, M., HANDA, Y., Y TSE, J. The structure of deuterated methane-hydrate. *J. Chem. Phys.* 113, 11 (2000), 4713–4721.
- [19] HAILE, J. *Molecular dynamics simulation*, 1a ed. John Wiley & Sons, 1992.
-

- 
- [20] HANDA, Y., Y TSE, J. Thermodynamic properties of empty lattices of structure I and structure II clathrate hydrates. *J. Phys. Chem.* 90, 22 (1986), 5917–5921.
- [21] HARRIS, J., Y YUNG, K. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *J. Phys. Chem.* 99, 31 (1995), 12021–12024.
- [22] HORIKAWA, S., ITOH, H., TABATA, J., KAWAMURA, K., Y HONDOH, T. Dynamic behavior of diatomic guest molecules in clathrate hydrate structure II. *J. Phys. Chem. B* 101, 32 (1997), 6290–6292.
- [23] IKEDA, T., MAE, S., YAMAMURO, O., MATSUO, T., IKEDA, S., Y IBBERSON, R. Distortion of host lattice in clathrate hydrate as a function of guest molecule and temperature. *J. Phys. Chem. A* 104, 46 (2000), 10623–10630.
- [24] ITOH, H., TSE, J., Y KAWAMURA, K. The structure and dynamics of doubly occupied Ar hydrate. *J. Chem. Phys.* 115, 20 (2001), 9414–9420.
- [25] KIRCHNER, M., BOESE, R., BILLUPS, W., Y NORMAN, L. Gas hydrate single-crystal structure analyses. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 30 (2004), 9407–9412.
- [26] KLAUDA, J., Y SANDLER, S. Ab initio intermolecular potentials for gas hydrates and their predictions. *J. Phys. Chem. B* 106, 22 (2002), 5722–5732.
- [27] KUHS, W., CHAZALLON, B., RADAELLI, P., Y PAUER, F. Cage occupancy and compressibility of deuterated N<sub>2</sub>-hydrate by neutron diffraction. *J. Incl. Phenom.*, 29 (1997), 65–77.
- [28] KUZNETSOVA, T., Y KVAMME, B. Ergodicity range of Nosé-Hoover thermostat parameters and entropy-related properties of model water systems. *Mol. Sim.* 21 (1999), 205–225.
- [29] KVENVOLDEN, K. Methane hydrate a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chem. Geol.* 71 (1988), 41–51.
-

- 
- [30] LARSEN, R., KNIGHT, C., RIDER, K., Y SLOAN, E. Growth and inhibition of ethylene oxide clathrate hydrate. *Annals of the New York Academy of Sciences* 912 (2000), 441–451.
- [31] LEE, S., LIANG, L., RIESTENBERG, D., WEST, O., TSOURIS, C., Y ADAMS, E. CO<sub>2</sub> hydrate composite for ocean carbon sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), 3701–3708.
- [32] LOVEDAY, J., NELMES, R., Y GUTHRIE, M. High pressure transitions in methane hydrate. *Chem. Phys. Lett.*, 350 (2001), 459–465.
- [33] MAK, T., Y MCMULLAN, R. Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide. *J. Chem. Phys.* 42, 8 (1965), 2732–2737.
- [34] MAKOGON, T., KNIGHT, C., Y SLOAN, E. Melt growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate and its inhibition: Method and first results. *J. Crystal Growth* 179 (1997), 258–262.
- [35] MCMULLAN, R., Y JEFFREY, G. Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate. *J. Chem. Phys.* 42, 8 (1965), 2725–2731.
- [36] MOON, C., TAYLOR, P., Y RODGER, P. Molecular dynamics study of gas hydrate formation. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 4706–4707.
- [37] NEUMANN, M., Y STEINHAUSER, O. The influence of boundary conditions used in machine simulations on the structure of polar systems. *Mol. Phys.* 39 (1980), 437–454.
- [38] NEWMAN, M., Y BARKEMA, G. *Monte Carlo methods in statistical physics*, 1a ed. Oxford University Press, 1999.
- [39] NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* 81, 1 (1984), 511–519.
-

- 
- [40] PEKKA, M., Y LENNART, N. Structure and dynamics of liquid water with different long-range interaction truncation and temperature control methods in molecular dynamics simulations. *J. Comp. Chem.* 23, 13 (2002), 1211–1219.
- [41] POWELL, H. The structure of molecular compounds. Part IV: Clathrate compounds. *J. Chem. Soc.* (1948), 61–73.
- [42] RAHMAN, A., Y STILLINGER, F. Proton distribution in ice and the Kirkwood correlation factor. *J. Chem. Phys.* 57, 9 (1972), 4009–4017.
- [43] RAPAPORT, D. *The art of molecular dynamics simulation*, 1a ed. Cambridge University Press, 1995.
- [44] RODGER, P. Lattice relaxation in type I gas hydrates. *AIChE J.* 37, 10 (1991), 1511–1516.
- [45] SHIMIZU, H., KUMAZAKI, T., KUME, T., Y SASAKI, S. In situ observations of high-pressure phase transformations in a synthetic methane hydrate. *J. Phys. Chem. B* 106, 1 (2002), 30–33.
- [46] SLOAN, E. *Clathrate hydrates of natural gases*, 2a ed. Marcel Dekker Inc., 1998.
- [47] STORR, M., TAYLOR, P., MONFORT, J., Y RODGER, P. Kinetic inhibitor of hydrate crystallization. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 1569–1576.
- [48] SUN, Z.-G., MA, R.-S., WANG, R.-Z., GUO, K.-H., Y FA, S.-S. Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrates. *Energy & Fuels* 17, 5 (2003), 1180–1185.
- [49] TANAKA, H. A novel approach to the stability of clathrate hydrates: Grandcanonical MC simulation. *Fluid Phase Equilibria* 144 (1998), 361–368.
- [50] TESTER, J., BIVINS, R., Y HERRICK, C. Use of Monte Carlo in calculating the thermodynamic properties of water clathrates. *AIChE J.* 18, 6 (1972), 1220–1230.
-

- 
- [51] TSE, J., Y KLEIN, M. Dynamical properties of the structure II clathrate hydrate of krypton. *J. Phys. Chem.* *91*, 22 (1987), 5789–5791.
- [52] TSE, J., KLEIN, M., Y McDONALD, I. Dynamical properties of the structure I clathrate hydrate of xenon. *J. Chem. Phys.* *78*, 4 (1983), 2096–2097.
- [53] TSE, J., KLEIN, M., Y McDONALD, I. Molecular dynamics studies of ice Ic and the structure I clathrate hydrate of methane. *J. Phys. Chem.* *87*, 21 (1983), 4198–4203.
- [54] TSE, J., MCKINNON, W., Y MARCHI, M. Thermal expansion of structure I ethylene oxide hydrate. *J. Phys. Chem.* *91*, 15 (1987), 4188–4193.
- [55] TSOURIS, C., BREWER, P., PELTZER, E., WALZ, P., RIESTENBERG, D., LIANG, L., Y WEST, O. Hydrate composite particles for ocean carbon sequestration: Field verification. *Environ. Sci. Technol.* *38* (2004), 2470–2475.
- [56] VAN DER WAALS, J., Y PLATTEEUW, J. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.* *2* (1959), 1–57.
- [57] VAN KLAVEREN, E., MICHELS, J., Y SCHOUTEN, J. Stability of doubly occupied N<sub>2</sub> clathrate hydrates investigated by molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* *114*, 13 (2001), 5745–5754.
- [58] YEZDIMER, E., CUMMINGS, P., Y CHIALVO, A. Determination of the gibbs free energy of gas replacement in sI clathrate hydrates by molecular simulation. *J. Phys. Chem A* *106* (2002), 7982–7987.
- [59] YOON, J.-H., KAWAMURA, T., YAMAMOTO, Y., Y KOMAI, T. Transformation of methane hydrate to carbon dioxide hydrate: In situ Raman spectroscopic observations. *J. Phys. Chem A* *108* (2004), 5057–5059.
- [60] ZELE, S., LEE, S.-Y., Y HOLDER, G. A theory of lattice distortion in gas hydrates. *J. Phys. Chem. B* *103*, 46 (1999), 10250–10257.
-